应用胶体化学

·大学师生教学用书
·科技人员参考用书

编著 郑树亮 黑恩成

华东理工大学出版社

应用胶体化学

郑树亮　　黑恩成　编著

华东理工大学出版社

(沪)新登字 208 号

应用胶体化学
郑树亮　黑恩成　编著
华东理工大学出版社出版发行
上海市梅陇路 130 号
邮政编码　200237
新华书店上海发行所发行经销
上海新文印刷厂印刷
开本 850×1168/　1/32　印张 6.375　字数 171 千字
1996 年 3 月第 1 版　1996 年 3 月第 1 次印刷
印数 1—1000 册

ISBN 7-5628-0654-3/O·40　定价 16.00 元

内容提要

本书共分十章，介绍了胶体化学、表面活性剂的基本概念、胶体的制备和性质、乳状液和泡沫。本书特点之一是对表面活性剂有较全面的介绍。全书编写简明扼要。对基本概念的阐述深入浅出，避免了繁琐的数学公式推导，便于读者自学。

本书可供各类高等院校有关专业师生作为教学用书，也可供工程技术人员和科研人员参考。

前　言

本书是为华东理工大学化学工艺类专业三年级学生编写的教科书。同样也适用其他相关专业的师生使用。由于本书主要是供给化工类学生使用的教科书，所以在编排上力求着重介绍胶体化学的基本知识和原理。使学生弄清物理模型及图像，不做冗长公式的推导。在阐述基本原理的基础上，又着重介绍它在各个学科部门的应用，以及近代胶体化学的发展。凡是有推导的公式，也尽量做到步骤详细使自学者不解自明。每一章的后面附有有关习题和问题，便于读者检验自己掌握基本知识的深度。

实际上胶体化学和表面化学是密切相关的，但由于化工工艺类的学生在物理化学课程中学过表面化学一章，因此本书对表面现象不做过多介绍，而较为详细地向读者介绍已得到广泛应用的表面活性剂的知识。

全书共十章，前六章为郑树亮编写，第七、八、九、十章为黑恩成编写。在编写过程中，参考许多兄弟院校编写胶体化学方面的教科书和有关的著作，均附在本书之末。本书的编写得到华东理工大学吴树森教授、邹文樵教授的大力推荐及鼓励；全书又经吴树森先生审定；在此一并表示衷心的感谢。

目　　录

1 绪　　论

1.1 胶体化学的研究对象和意义

胶体化学是物理化学的一个重要的部分。由于胶体化学的迅速发展，在本世纪初已经成为一门独立的学科。它与化学工业中的塑料、橡胶、食品、造纸、油漆等工业有着密切关系。另外它也是生物化学、医药学、农业科学、材料科学、环境科学等学科的重要理论基础。

“胶体化学”研究多相分散体系，即一相或多相以一定大小分散于另一连续相中的“多相体系”，通常规定胶体粒子的大小为1～100nm(按颗粒直径计)。小于1nm的称为分子或离子分散体系，大于100nm的为粗分散体系。必须指出：上面所规定的胶体粒子大小的界限，完全是人为的大致划分。往往在此界限以外的物系，例如，有一些属于粗分散系统泡沫、乳浊液、悬浮液也具有许多与胶体共同的性质，也作为胶体系统来研究。

胶体系统具备如下特点。它与真溶液不同，它在热力学上是不稳定系统，有自动聚结的倾向。它又是多相不均匀系统，分散相与分散介质之间存在着物理界面。胶体粒子是由大量的原子或分子组成的，胶团量可以是几万到几百万。同一胶体系统胶粒大小存在着千差万别，因此我们只能用平均胶团量来描述，虽然胶体的胶团化学组成是不变的，但制备条件极大地影响着它的结构和组成。

胶体是物质存在的一种特殊状态，而不是一种特殊的物质。任何一种物质在一定的条件下可以制备成真溶液，而在另一条件下又可以制备成胶体溶液。例如晶体氯化钠它在水中溶解成为真溶液。若用适当的方法使它分散于苯或醚中，则形成胶体溶液。同样，

硫磺分散在乙醇中为真溶液，若分散在水中则成为硫磺水溶液。

高分子化合物溶液中的溶质分子大小已属于胶体范围，高分子化合物溶液与一般胶体溶液有着许多共同的特征。它们粒子的大小具有相同的数量级，它也具有多分散性组成不确定性，以及由此所得到的许多共同性质。但它们之间也存在着本质的区别，高分子溶液都是热力学规定的均相体系，而胶体溶液和悬浮体都是热力学不稳定体系。

胶体普遍存于自然界之中，与人类的生活密切相关。利用胶体化学的基本原理为工农业生产服务，这是人类征服自然界一个重要的手段，可以列举如下的实例：(1)分析化学中的吸附指示剂、离子交换、色谱等；(2)物理化学中的成核作用、过饱和及液晶等；(3)生物化学中的电泳、膜现象、蛋白质和核酸等；(4)化学制造中气溶胶、泡沫、污水处理等；(6)材料科学中的陶瓷制品、水泥、纤维、塑料等；(7)石油化学中的油品回收、乳化等；(8)日用品中的牛奶、啤酒、面包的生产等等。因此在本书中将胶体化学的实际应用也列为主要内容。

1.2 胶体体系的分类

胶体是一种或几种物质以一定分散程度分散在另一种物质中所形成的体系，又称为分散体系。被分散的物质称为分散相。另一种物质称为分散介质。因此分散体系的含义较之胶体更为广泛。最简单的分散体系总是由两相组成，例如大气层中的尘埃、水滴称为分散相，空气称为分散介质；又如工业废水中的杂质、泥砂等是分散相，水是分散介质。如此可见，分散相是不连续相，分散介质是连续相。

物质的分散程度是用单位体积(或重量)物体的表面积来表示该物质的分散程度，也称为比表面积。如以 V 代表总体积(或以 W 代表总重量)，以 S 代表总表面积，以 S_0 代表比表面，则：

$$S_0 = S/V \text{ 或 } S_0 = S/W$$

对于一个立方体，若每边长为 L，其体积为 L^3，表面积为 $6L^2$，所以比表面为：

$$S_0 = S/V = 6L^2/L^3 = 6/L$$

因此，L 愈短则 S_0 愈大，分割得愈细，则总表面积愈大，表面能也愈高。粒子有自动趋于聚结而下沉的倾向。总之高度分散的多相性，动力稳定性和热力学不稳性是胶体体系的三大特性，也是胶体的其他特性的依据。当我们研究胶体的形成、稳定和破坏，都是从这些基本特性出发的。粒子的大小、粒子的形状和表面性质等对胶体性质影响最大。按分散程度的不同把分散体系分成三类见表(1-1)。

分散体系也可按分散相和分散介质的聚集状态不同来分类，如表(1-2)所列的各种溶胶。

从表中的实例，我们可以看出学习胶体化学的实际意义。在有些场合我们希望得到稳定的分散体，例如油漆、牙膏、喷雾型药剂形成一定大小的液珠，食品和化妆品也要求制成稳定的乳状液，但在另一种场合则希望破坏分散体的稳定性，例如沉淀的分离、天空大雾，原油在炼制前必须有效地破乳，以除去其中的水分，在减压蒸馏操作中出现大量泡沫，则必须加以消除。

本世纪初，人们把胶体区分为两类：亲液胶体和憎液胶体。如蛋白质、明胶等容易与水形成胶体的溶液叫作亲液胶体，而那些本质上不溶于介质的物质，必须经过适当处理后，才可以将它分散在

表 1－1　按分散相粒子大小对分散体系的分类

名　称	粒子大小	特　性	举　例
粗分散体系	大于 0.1μm (大于 1×10^{-7}m)	热力学不稳定的，动力学也不稳定的多相系统，不扩散不渗析，在显微镜下可以看见	泥砂悬浮液大气层中的尘埃和水滴
胶体分散体系 (溶胶、乳状液泡沫和气溶胶)	$10^{-9}\sim10^{-7}$m	热力学不稳定，但动力学稳定的多相系统，扩散慢，粒子能透过滤纸，在超显微镜下可以看见	金溶液、牛奶豆浆、雾、烟等
分子分散体系 (溶液)	小于 10^{-9}m	热力学稳定的均相体系，扩散快，能透过半透膜，在超显微镜下也看不见	氯化钠、蔗糖等水溶液

某种介质中的，叫作憎液胶体。例如金溶胶、硫砷溶胶等等，都是典型的憎液胶体。

表 1—2　按分散相和分散介质的聚集状态对溶胶的分类

分散相	分散介质	名　称	实　例
气	液	泡　沫	洗衣、灭火泡沫
液	液	乳状液	牛　奶
固	液	溶胶、悬浮体	金溶胶、油漆、牙膏
气	固	凝胶固态泡沫	面包泡沫塑料
液	固	凝胶(固态乳状液)	珍　珠
固	固	固溶液	合金有色玻璃
液	气	气液溶胶	水雾、油雾
固	气	气固溶胶	烟、尘

1.3　胶体结构的特征

质点不对称性对胶体的性质有举足轻重的作用。一般来说，胶体质点按其形状可分为球型、片状和线性等(见图 1-1 所示)。

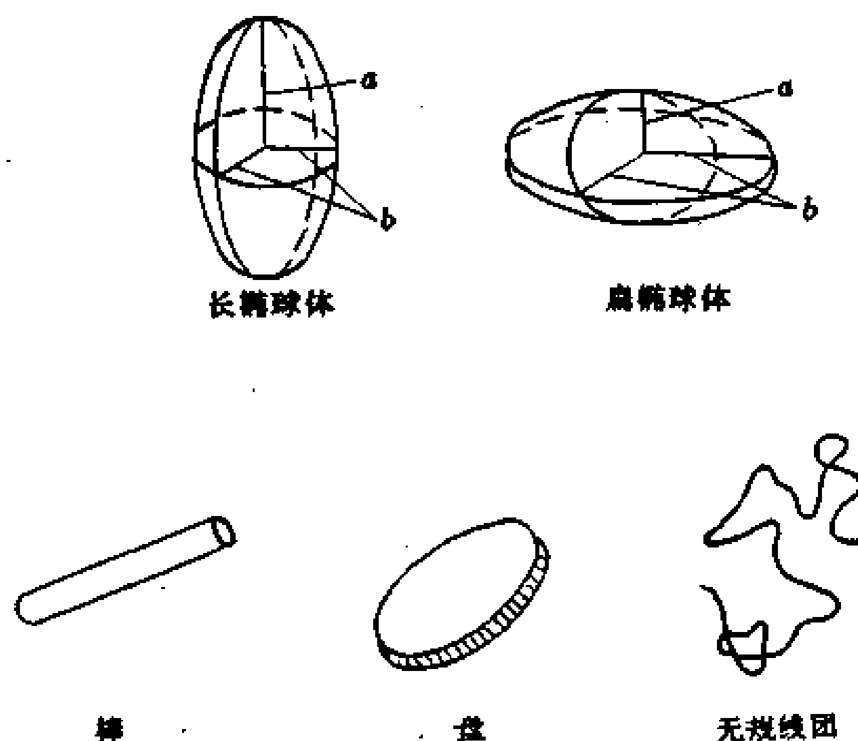


图 1-1　胶粒的几何模型

实际上胶体质点的形状很复杂，在理论处理时，往往把它们视为简单形状。最简单的模型是球形。事实上许多胶体体系都含有球形或接近球形的质点，如乳状液，乳胶（例如橡胶与塑料的聚合物在水中的分散）和液体气溶胶等都含有球形质点。氧化铁胶粒是片状或板状的典型例子。

偏离球形的微粒，理论上常按旋转的椭球形处理，许多蛋白质分子就近似于这种形状。旋转的椭球形是用它们的轴比（即单半轴长 a 与旋转半轴 b 之比）来表示。

线型直链或支链的高聚物分子，由于围绕 C—C 链旋转及它们之间的相互吸引或交联，常使这些物质显示出相当大的机械强度和耐久性。在分散介质中由于分子的热运动的影响，这些分子的形状在不断地改变着，确定某一个固定形状是不合适的。较好的处理方法是将它们看成无规则线团，即使这样的模型也不是完全准确。因为环绕着键的旋转不容许有完全的柔顺性，加之空间和体积的排它效应也阻碍了真正无规构型的形成。所以从这些方面来看，溶解的线形聚合物分子的延伸程度将超过无规线团。聚合物-聚合物之间以及聚合物-溶剂之间作用力的相对大小也必须考虑。如果聚合物链段相互粘连，它会比无规线团紧密，并有可能产生沉淀。相反，当聚合物链段因为强烈的溶剂化作用或静力排斥作用而彼此离开时，则形成一个较松弛的无规线团。

胶体的质点通常是溶剂化的，溶剂化的厚度约为一个分子的大小。这种与质点紧密相连的溶剂化层可视为质点一部分来处理。胶体的体系是多分散性的，胶体的质点在体系中大小是不等的。要精确地决定粒子的质量和质点的大小分布是不可能的。因此，用实验的方法只能获得它们的平均值。凡是利用溶液的依数性，如沸点上升、蒸气压下降、冰点下降及渗透压等测得的溶质（分散相）平均分子量都称为数均分子量，其定义为：

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i f_i M_i$$

式中　n_i——摩尔质量为 M_i 的分子数，

　　f_i——摩尔质量为 M_i 的分子所占百分数或摩尔分数。

凡是利用与粒子或分子的质量有关的实验方法，如光散射和沉降速度等方法测得的，都称为质均分子量，其定义为：

$$\overline{M}_m = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i}$$

式中　m_i——摩尔质量为 M_i 的分子质量。

凡是利用粒子在 Z 轴(指向重力场或离心力场的方向)运动有关的实验方法，如沉降平衡法或超离心沉降平衡法测得的分子量都称为 Z 均分子量。其定义为

$$\overline{M}_z = \frac{\sum (m_i M_i) M_i}{\sum m_i M_i} = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

通常还使用另一个物理量胶团量来描述胶体粒子的大小。胶团量是指有 6.023×10^{23} 个胶粒子时所具有的质量。但必须指明，只有胶体系统是单分散系统时，才有物理意义。

习　题

1－1 胶体溶液的三个基本特性是什么？

1－2 若将一个立方体分成 1000 个小立方体，问：(a)小立方体的面积比原来立方体小几倍？(b)细分的小立方体的总面积比原来大多少倍？

1－3 当金溶胶粒子都是半径为 0.02μm 的球，密度为 19.3 时，问(a)0.1 克金能生成多少个胶体粒子？(b)试求胶体粒子的表面积　(c)是 0.1 克的颗粒子表面积的多少倍？

1－4 某分散物系含有摩尔质量为 100000(kg·m^{-3})占有 50%，含有摩尔质量为 40000(kg·m^{-3})占有 30%，含有摩尔质量为 10000(kg·m^{-3})占有 20%，试计算该物系 $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_m$。

2 胶体体系的制备与净化

2.1 胶体分散体系的形成

胶体颗粒的大小规定在1～100nm之间，原则上可采用由分子或离子凝聚而成胶体，当然也可由大块物质的粉碎分散成胶体。

溶胶分散体系的主要性质是热力学不稳定性。在相界面上有大量表面自由能存在。因此，这种体系中分散相粒子会自发粘结——聚沉。

为了使粒子具有抗拒聚集能力，必须在粒子表面上建立保护层，双电层能产生静排斥作用。例如制造白色油漆，是将白色颜料(TiO_2)等在油料(分散介质)中研磨，同时加入金属皂类作稳定剂建立双电层来完成的。溶剂化层和吸附溶剂化层也是保护层，溶剂化层以其自身特有的机械结构性能，可以阻挠粒子之间相互接触和粘结。

2.1.1 分散法

用分散法制备溶胶一般比较简单，粗粒子通过适当的方法使其粉碎便可获得胶体。例如胶体磨有两片靠得很近的磨盘或磨刀，是用很坚硬耐磨钨合金制成，当磨盘或磨刀以高速反向转动时(转速一般为5000～10000r/min)，粗颗粒的固体就在其间磨细。胶体磨广泛应用于工业生产上，它可用来研磨颜料、药物、大豆、干血浆等。我国低铂重整催化剂载体Al_2O_3在成球前，必须用胶体磨将氢氧化铝滤饼磨成胶浆，且颗粒愈细愈好。为获得1μm以下的超细粉末，目前已经使用气流粉碎机来粉碎药物、化工原料和各种填料等。

超声波分散法(声波的频率大于 16000 次/s)它在分散及乳化方面应用较广。实验室通常使用的超声发生器的频率在 10^6 周/秒左右,构造如图 2—1 所示。它的作用如下:

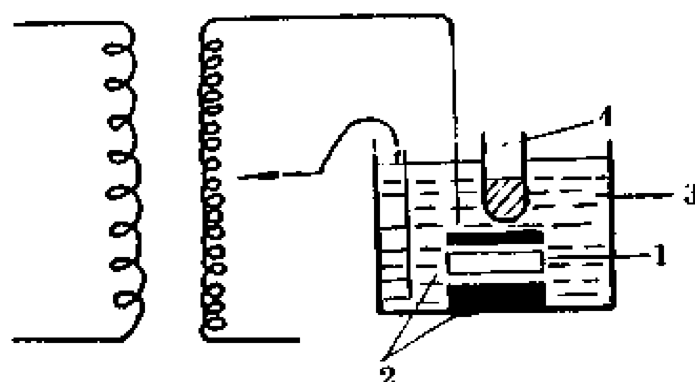


图 2-1 超声波分散法示意图

1—石英片;2—电极;3—变压器油;

4—盛被分散的液体或固体的试管

将频率为 10^6 周/秒的高压电加在两个电极上以后,石英片即发生相同频率的机械振荡,高频率的机械波经油及容器传入试管后,即在管中产生相同频率的疏密交替,对被分散的物质产生了很大的撕碎力,很高的压力就可使分散相均匀地分散,形成分散体系。

电分散法主要用于制备金属(如 Au、Ag、Hg 等)水溶胶。以金属为电极,通以直流电(电流为 5~10A,电压 40~60V),使产生电弧。在电弧的作用下,电极表面的金属气化,遇水冷却而形成胶粒,水中加入少量碱可形成稳定的溶胶。

胶溶法是在某些新生成的沉淀中,加入适量的电解质,使沉淀重新分散成溶胶。如新生成的经过洗涤的 $Fe(OH)_3$ 沉淀,加入少量稀的 $FeCl_3$ 溶液后,经过搅拌,沉淀就形成红棕色溶胶。又如定量分析中,沉淀过滤后,用蒸馏水洗涤时,沉淀常常转成溶胶而透过滤纸,如 AgCl 沉淀即是。

2.1.2 凝聚法

高度分散的憎液溶胶一般由凝聚法得到。凝聚法原则上形成分子分散的过饱和溶液,然后从此溶液中沉淀出胶体分散度大小

的物质。按照过饱和溶液的形成过程，凝聚法又可分为化学法和物理法两大类。

2.1.2.1 化学凝聚

化学凝聚是利用化学反应造成物质的过饱和状态而生成溶胶。

A 还原反应

(1) 金溶胶 用单宁将金的盐还原为金属，在100ml水中，加入4～5滴1%的碳酸钠钾或碳酸钠溶液，并煮沸。在沸腾的溶液里加入2ml新制备的饱和单宁溶液，再补加0.1ml1%的金氯酸溶液。得到粉红色——橙黄色的金溶胶。再加1～2滴的金氯酸溶液，溶胶的颜色加深为深红色。

此时(在碱性介质中)，产生如下反应：



$$2HAuCl_4+5Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaAuO_4+8NaCl+H_2O+CO_2$$



$$2NaAuO_2+C_{76}H_{52}O_{46}+H_2O \longrightarrow$$



$$2Au\downarrow+2NaOH+C_{76}H_{52}O_{40}\text{(栎鞣红)}$$

吸附在金溶胶粒子上的AuO_2^-形成双电层的内覆盖层。

(2) 银溶胶 用单宁在碱性介质中把银盐还原成金属银。取2ml的1.7%$AgNO_3$溶液，用水稀释到100ml，先加入1ml的1%单宁溶液，再加3～4滴1%K_2CO_3溶液，得到红棕色带负电的金属银溶胶，单宁量少时，溶胶成为橙黄色。

在碱性介质中发生如下反应：



$$6AgNO_3+C_{76}H_{52}O_{46}+3K_2CO_3 \longrightarrow$$



$$6Ag\downarrow+C_{76}H_{52}O_{49}+6KNO_3+3CO_2$$

大概是吸附在银粒子上的OH^-离子形成了双电层的内覆盖层。

(3) 二氧化锰溶液 用氨还原锰盐。5ml 1.5%的$KMnO_4$溶液用水稀释到100ml，加热至沸腾，大约在15分钟内滴加(每滴约为0.5ml)5ml浓氨溶液，生成红棕色的二氧化锰溶液。

(4) 二氧化锰溶胶 用连二亚硫酸盐还原锰盐。5ml 1.5%的$KMnO_4$溶液用水稀释到50ml。滴加1.5～2ml 1%的$Na_2S_2O_3$溶液到稀释液中，生成深红色的二氧化锰溶胶。

B　置换反应

(1) 普鲁士蓝溶胶　0.1ml 冷的饱和的 $FeCl_3$ 溶液，加到 100ml 水中，在搅拌下加 1 滴 20%的 $K_4[Fe(CN)_6]$ 到稀释液中，生成蓝色的普鲁士蓝 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$(亚铁氰化铁)溶胶。

(2) 普鲁士蓝溶胶　将 0.5ml 20%的 $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液用水稀释到 100ml，在搅拌下加入 1 滴饱和的 $FeCl_3$ 溶液到稀释液中，形成蓝色透明的普鲁士蓝溶胶。加 2 滴 $FeCl_3$ 溶液，溶胶的蓝色更深。

(3) 亚铁氰化铜溶胶　取 0.5ml 20%的 $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液，用水稀释到 100ml，在搅拌下加 3～4 滴 10% $CuSO_4$ 溶液到稀释液中，生成红棕色的 $Cu_2[Fe(CN)_6]$ 溶胶。

C　水解反应

氢氧化铁溶胶　将 3～4 滴饱和 $FeCl_3$ 溶液加到 100ml 沸水中，此时 $FeCl_3$ 急剧水解，氢氧化铁(Ⅲ)分子凝聚成胶体粒子，并生成深红色 $Fe(OH)_3$ 溶胶。

2.1.2.2　*物理凝聚*

A　溶剂置换

(1) 松香溶胶　将 10～15 滴 10%松香乙醇溶液，在搅拌下加入到 50ml 水中，在水中形成带负电的松香溶胶。

(2) 硫磺溶胶　取 1ml 饱和的(不加热)硫磺丙酮溶液，在搅拌下小滴加入 50ml 水中，在水中形成带负电的具有浅蓝色乳光的硫磺溶胶。

(3) 硫磺溶胶　取 4～5ml 饱和的(不加热)硫磺乙醇溶液，在搅拌下小滴加入 50ml 水中。形成带负电的具有浅蓝色乳光的硫磺溶胶。

B　胶溶法吸附胶溶作用

(1) 氢氧化铁溶胶　氢氧化铁(Ⅲ)是由 $FeCl_3$ 和氨相互作用制得的。将 1ml 饱和的(不加热) $FeCl_3$ 溶液用水稀释到 20ml，浓的氨溶液加入到 $FeCl_3$ 溶液中，得 $Fe(OH)_3$ 沉淀。

沉淀用数倍水，靠倾析法除去沉淀中电解质。将 2ml 三氯化

铁(Ⅲ)饱和溶液，用水稀释到100ml，用此稀释液处理倾析后的沉淀，得深红色的氢氧化铁溶胶。

(2) 氢氧化铁溶胶　三氯化铁(Ⅲ)与碳酸铵反应生成氢氧化铁(Ⅲ)，将2ml三氯化铁饱和溶液(未加热)用水稀释到50ml。在剧烈搅拌下，向稀释液中滴加20%的$(NH_4)_2CO_3$溶液，直到生成氢氧化铁沉淀，在搅拌下停止溶解，加数滴饱和的$FeCl_3$溶液，强烈振荡盛溶液瓶子，直到沉淀完全消失。

(3) 氢氧化铁溶胶　将1ml饱和的$FeCl_3$溶液用水稀释到10ml，将1ml稀释液在搅拌下加到25ml 20%的$(NH_4)_2CO_3$溶液中，生成红棕色氢氧化铁溶胶。

(4) 氢氧化铝溶胶　将氯化铝与碳酸铵反应生成氢氧化铝。将5ml 30%的$AlCl_3$溶液稀释到100ml，在搅拌下，将3ml 20%的$(NH_4)_2CO_3$滴加到稀释液中，直到分离出来的氢氧化铝沉淀不再溶解为止。同时可得无色并有乳光的氢氧化铝溶胶。

C　用电解质洗涤沉淀法的胶溶

(1) 普鲁士蓝溶胶　将1滴20%的$K_4[Fe(CN)_6]$溶液加入到5滴饱和的三氯化铁(Ⅲ)溶液中，得到蓝色糊状的普鲁士蓝(沉淀)。用玻璃棒轻轻搅匀，再注入大量的水，得到普鲁士蓝溶胶，同时，一部分沉淀仍然没有溶解。

(2) 亚铁氰化铜溶胶　将1ml 20%的$K_4[Fe(CN)_6]$溶液与5ml 2%的$CuCl_2$溶液混合，得到$Cu_2[Fe(CN)_6]$沉淀，将沉淀转移到滤纸上过滤，并用水洗涤沉淀，开始时滤液为无色，尔后开始慢慢地生成红棕色的溶胶。

D　胶体表面溶解法的胶溶

氢氧化铁(Ⅲ)溶胶　由氨与三氯化铁作用生成氢氧化铁沉淀。2ml饱和的$FeCl_3$溶液，用水稀释到40ml，再加入浓氨溶液，到Fe^{3+}离子完全沉淀为止，用数倍水倾析法清洗沉淀，以除去电解质，再将沉淀分成大致相等的两份，各自分别装在试剂瓶中。

(a) 将50ml浓度为0.1M的HCl溶液，用水稀释到100ml。将此溶液注入盛有沉淀的第一个瓶中，并摇晃之，沉淀完全溶解，

生成黄色的 $FeCl_3$ 溶液。

(b) 20ml 浓度为 0.1M 的 HCl 溶液，用水稀释到 100ml，再注入到盛有沉淀的第二个瓶中，两者相遇生成深红色溶胶。

第二种情况，也就是 HCl 不足的情况，酸仅仅与氢氧化铁表面分子发生反应，在粒子表面上反应产物是 $FeCl_3$，它解离形成了双电层，并完全“溶解”了沉淀。

2.2 凝聚法原理

物质在凝聚过程中，决定粒子大小的因素是什么？控制哪些因素可以获得一定分散度的溶胶？这是制备溶胶的核心问题。胶粒从溶液中析出过程与结晶过程相似，可以分为两个阶段。第一阶段是晶核形成，第二阶段是晶体的成长。韦曼(1908)认为晶核生成速度 v_1 与晶体的溶解度和溶液的过饱和度有如下关系：

$$v_1 = \frac{dn}{dt} = K_1(\frac{c-S}{S}) \qquad (2-1)$$

式中 t 为时间；n 为产生晶核的数目；c 为析出物质的浓度，即过饱和浓度，S 为在温度 T 时溶解度；$(c-S)$ 为过饱和程度。K_1 为特性常数。此式表明单位时间内形成晶核的数目与相对过饱和程度成正比。

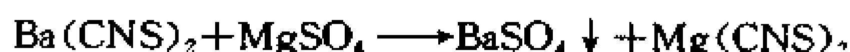
一般说来，晶核的生长速率随过饱和程度的增高而增加，随分散介质粘度的增加而降低，过饱和程度随温度下降而增高了，但同时介质粘度也增加了。而粘度对粒子在介质中的扩散速度有很大的影响，所以通常在某一适当温度对晶核生长速率为极大。晶核生长速率可由下式得出：

$$v_2 = K_2D(c-S) \qquad (2-2)$$

式中，D 为溶质分子的扩散系数；$(c-S)$ 仍为饱和程度；K_2 为另一比例系数。由式可见，v_2 也与过饱和度成正比，但 v_2 受 $(c-S)$ 的影响较 v_1 小。在凝聚过程中，如果 $\frac{c-S}{S}$ 值很大，形成的晶核很多，因

而$(C-S)$值就会迅速减小，晶核生长的速度变慢，就有利于胶体的形成。当$\frac{c-S}{S}$值较小时，晶核形成得较少，$(c-S)$值下降得慢，晶核生长相对就快一些，对于大颗粒晶体的生产有利。如果$\frac{c-S}{S}$值极小，晶核的形成数目虽少，晶核生长的速率也很慢，对胶体的形成很有利。

韦曼曾研究过在乙醇一水混合物中，由 $Ba(CNS)_2$ 和 $MgSO_4$ 反应所得 $BaSO_4$ 沉淀的颗粒大小和反应物浓度的关系。其化学反应式如下：



$$Ba(CNS)_2+MgSO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow+Mg(CNS)_2$$

在浓度很低时(约 $10^{-4}\sim10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$)是可以引起广泛晶核的形成，由于晶体生长受到限制，故易形成溶胶。当浓度较大时，有利于晶体成长，故产生结晶状沉淀；当浓度很大时($2\sim3mol\cdot dm^{-3}$)，此时生成的晶核极多，紧接着过饱和度$(c-S)$也降低很多，故晶体成长速度减慢，这又有利于形成胶体。但也由于粒子浓度很高，靠得很近，有联结在一起的倾向，故最终可变成半透明半固体状的凝胶。上述结果可由图 2－2 表示。

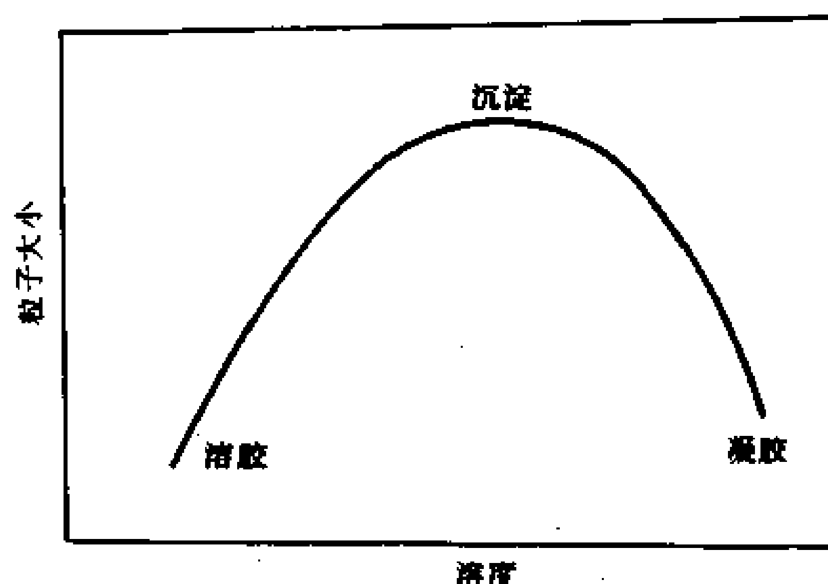


图 2－2

同时也应该指出，韦曼理论，可以估计所形成的[illegible]粒大小，有

助于选择形成胶粒的适宜条件。但也应看到这个理论是不够成熟的，晶核的形成和生成速率还与下列因素有关，例如温度、杂质的吸附作用、溶液的 pH 值甚至搅拌等因素都有影响。

2.3 溶胶的净化

制备的新鲜的溶胶都含有较多的电解质，适量的电解质可以作为溶胶的稳定剂，但过多的电解质又会降低溶胶的稳定性，所以欲获得比较稳定的溶胶，必须经过净化。溶胶中的粗粒子，可能通过过滤、沉降或离心的办法将其除去，而过量的电解质，必须用渗析或超过滤法除去。

2.3.1 渗析

所谓渗析，主要是利用羊皮纸和火棉胶制成的半透膜。但应注意半透膜材料必须经过仔细选择，它不能与溶胶发生化学反应，不

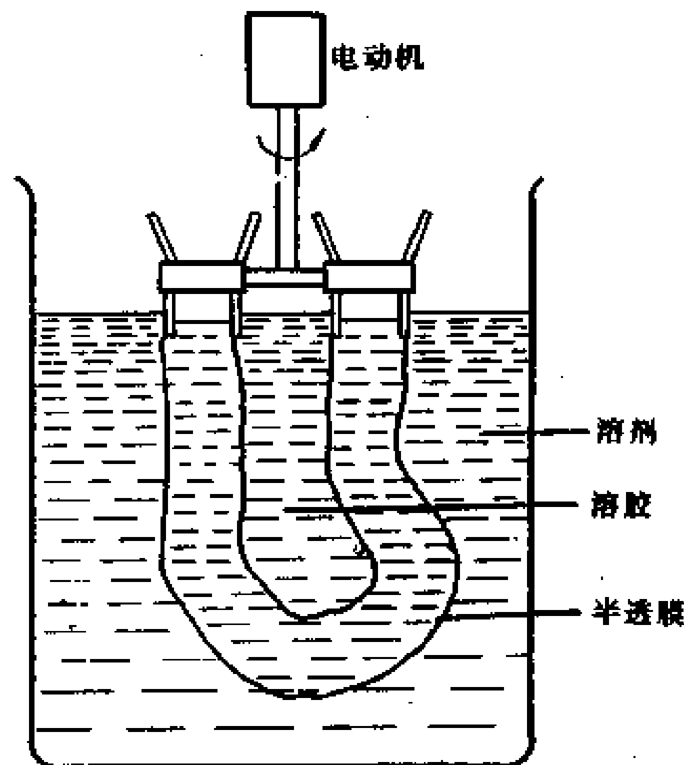


图 2—3 简单渗析装置

生成吸附物，不能溶于分散介质中。由于半透膜孔隙很小，它仅能让小分子或离子通过，而胶体粒子不能通过。渗析时把要净化的溶胶装入半透膜袋中，然后连袋浸入蒸馏水中，进行渗析（图 2－3）。搅拌溶胶和适当加热（要注意加热对该溶胶的稳定性的影响）可以加速渗析。工业上普遍采用电渗析法。它利用外加电场来增加离子的迁移速率，所以对去除电解质杂质很有效。图 2－4 是电渗析示意图。

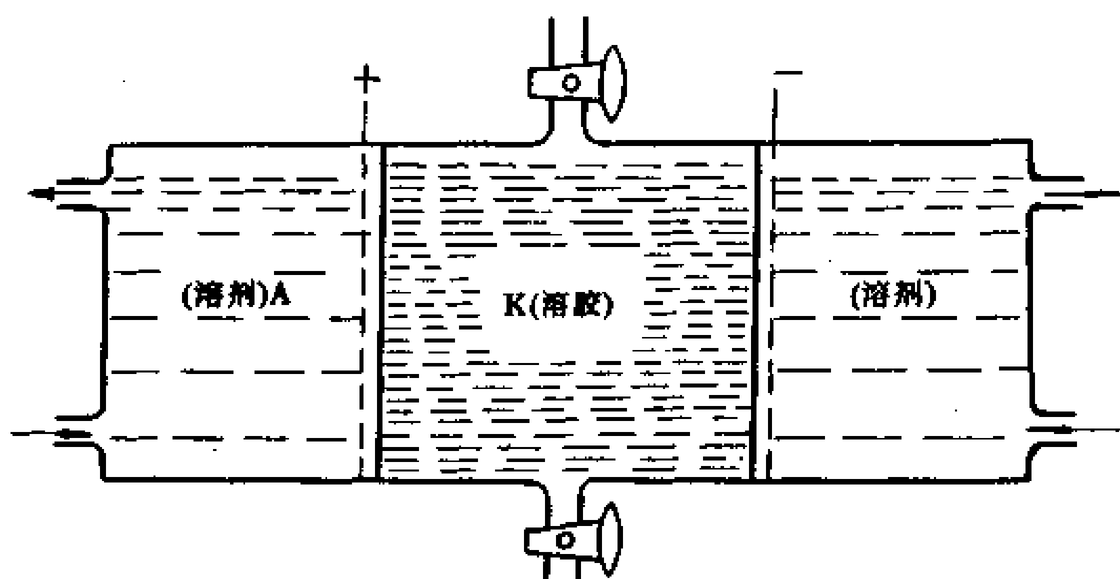


图 2－4　电渗析示意图

从图中可见，当电极与直流电源接通以后，在电场作用下，溶胶中的电解质离子分别向带异电的电极移动，因此能较快地除去溶胶中过多的电解质。应当指出，渗析作用不可进行得太久，因为长时间的渗析，不仅除去了过剩的电解质，同时也除去了作为稳定剂的电解质，反而破坏了溶胶的稳定性。

电渗析中装有离子交换膜可用来制备高纯水，处理含盐废水和海水淡化等方面。咸水淡化常用的电渗析半透膜有醋酸纤维、聚乙烯醇异相膜等。

2.3.2　超过滤

这是用孔径细小的薄膜或滤片在加压或吸滤情况下使胶粒与

介质分离的方法。可溶性杂质能随介质一起滤过薄膜或滤片而被除去，胶粒则留在膜或片上。因此这样过滤所得的胶粒应立即分散到新的分散介质中去，以免聚结成块。图2—5是超过滤装置示意图，其底端一般是多孔漏斗，其上的膜片材料可按所需分离的胶粒大小选用纸、纺织品、动物膜、胶体膜，以及烧结玻璃和陶瓷等。为使膜能承受一定压力，可将它们贴在细密的金属丝网或其他多孔性支持物上。根据膜或片上孔眼的大小，超过滤不仅可以分离溶胶中的胶粒和介质，而且还可以分离出多分散体系中不同胶粒大小的多级粒子。

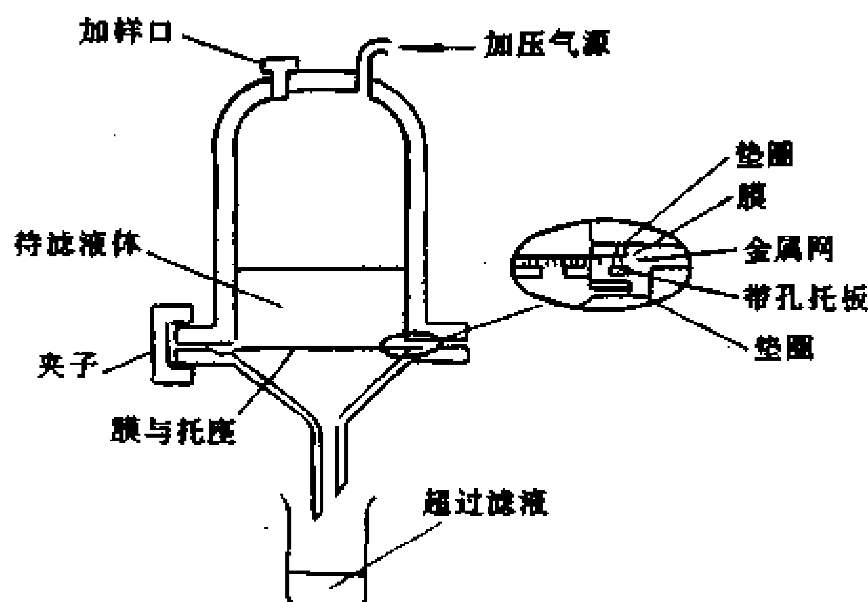


图2—5 超过滤装置

渗析和超过滤在生物化学和医学药物等方面得到了广泛的应用。在生物化学中，常用超过滤法测定蛋白质分子和酶分子的大

病毒名称	粒子大小 (nm)	蛋白质名称	粒子大小 (nm)
羊眩晕病病毒	10	卵白朊	6
口蹄疫病毒	10	血清白朊	9
脑炎病毒	28	血红朊	10
淋巴腺脑膜炎病毒	40～60	血清球朊	12
鸡瘟病毒	72	麻仁球朊	18
泡状口炎病毒	78	松乌脲酶	50
流行性感冒病毒	80～120	血清朊	55
鸡痘疹病毒	75～120		
假狂犬病病毒	130		

小，在微生物学中，超过滤法在研究病毒和细菌的大小等方面也得到广泛的应用。当这些悬浮体用一系列超过滤器过滤后，根据开始能阻拦粒子通过的微孔直径来判断这些粒子的大小。下表列出用超过滤法测得的某些蛋白质和病毒的粒子大小。渗析和超过滤对于分离提取中草药的有效成分有重要的实际意义。中草药的提取液中往往有很多，诸如植物蛋白、淀粉、粘液质、树胶、多聚糖等高分子杂质，就是利用它们不能透过半透膜而被除去的。用中草药提取液作成的注射液往往由于存在微量高分子杂质或胶态杂质而变得混浊，为改善其透明度也常用渗析和超过滤。目前各种生物碱和各类药物的有效成分就是这样提取出来的。

在生物医学工程中，人工肾则是应用渗析和超过滤原理的一个典型例子。众所周知，肾脏的功能之一是利用它的渗析膜来除去血液中有害物质和排泄水分。肾脏疾病本质上来说就是该器官的过滤装置失效。血液是含有多种蛋白质、离子和水的胶体体系。所以人们利用半透膜制成的渗析器作为临床渗析治疗。人工肾就是这样的渗析器，通过血液渗析，在不排除血液的重要胶体蛋白质和血细胞的情况下，将有害物质除去，起到了肾脏的作用。此外，人工肾脏还利用渗析膜的边压差进行脱水，起到超过滤器的作用。目前法国的聚丙烯薄膜和日本的聚甲基丙烯酸甲酯膜的超过滤性能良好，具有高效清除率。

3　胶体的动力性质

溶胶中的粒子分散在介质中呈显出连续不断的、无规则的运动。粒子的热运动在微观上表现出来的是布朗运动，而在宏观性质上表现出来的是扩散和渗透。布朗运动是本质，扩散与渗透是同一本质表现出的两种不同现象。布朗运动、扩散、渗透等问题都属于溶质的动力学性质。

3.1　扩　散

扩散是物质由高浓度区域自发地向低浓度区域的移动过程，最后使浓度达到“均匀”。下面首先介绍平动扩散定律，即费克第一定律。

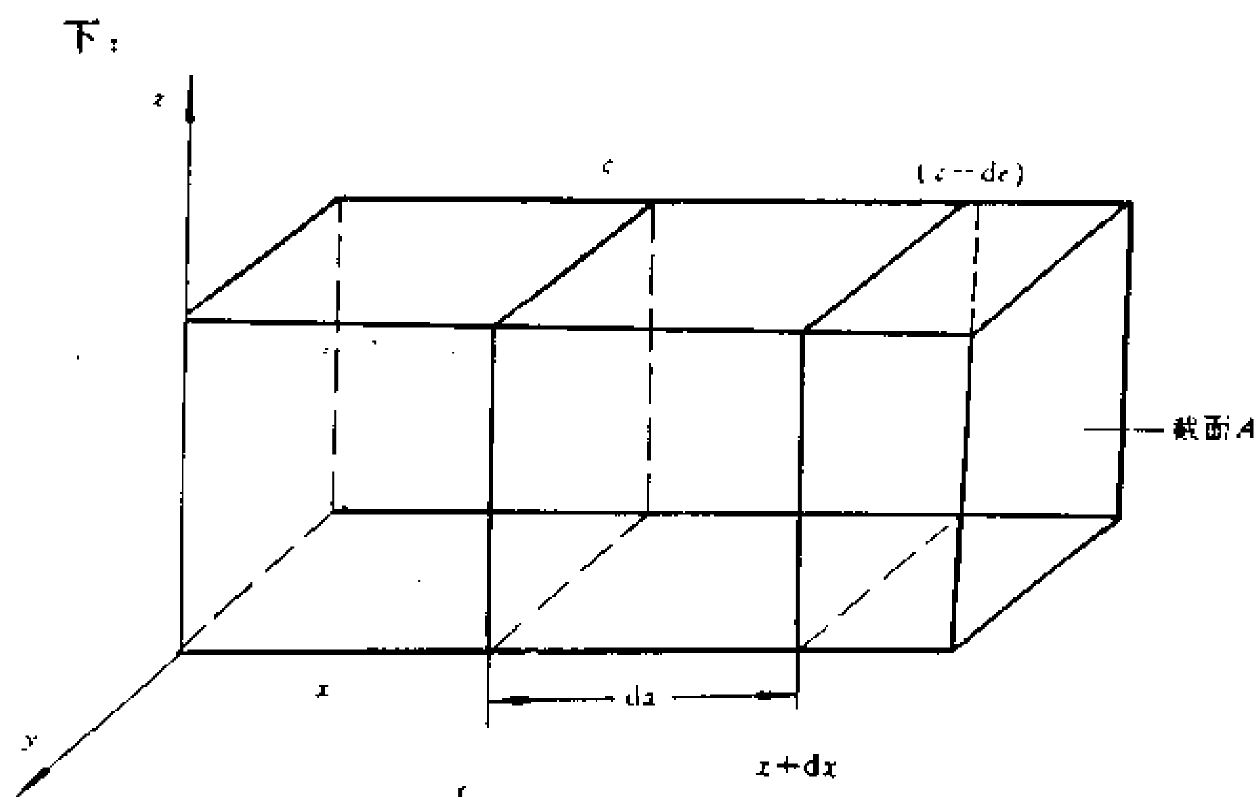
费克第一定律

若粒子大小相同，且沿 x 方向胶粒浓度随距离的变化率为$\frac{dc}{dx}$（即浓度梯度）见图 3－1。则在 x 方向上浓度会随时间的推移而逐渐均匀。在时间 dt 内，在 x 轴上扩散通过截面 A 的平面上物质的质量 dm 正比于该平面上的浓度梯度$\frac{dc}{dx}$。

$$\frac{dm}{dt}=-D\frac{dc}{dx}\cdot A \qquad (3-1)$$

这就是费克第一扩散定律。式中$\frac{dm}{dt}$表示单位时间通过截面 A 扩散的物质的质量。因为在扩散的方向上，浓度梯度为负值，故式(3－1)右端加一负号，使扩散速度为正值。比例系数 D 称为扩散系数，在一定温度和压力下是一个与浓度无关，仅决定于物性的常数。扩散系数愈大，质点的扩散能力愈大。爱因斯坦曾推导出扩散系数 D 与质点在介质中运动时阻力系数 f 之间的关系。推导如

下：



[illegible] 胶体的扩散和浓度梯度的关系

移动质点通过距离 $\mathrm{d}x$，反抗摩擦阻力 $f\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$所做的功等于其化学势变化 $\mathrm{d}\mu$ 即

$$\mathrm{d}\mu = kT\mathrm{d}\ln c = f\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\cdot\mathrm{d}x$$

因此

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{k\cdot T}{f}\cdot\frac{\mathrm{d}\ln c}{\mathrm{d}x} = \frac{kT}{fc}\cdot\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \qquad (3-2)$$

因为 $-\dfrac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = Ac\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$

将上式与式(3—1)联合，可得

$$c\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \qquad (3-3)$$

联合式(3—2)和式(3—3)可得

$$Df = kT \quad D = \frac{kT}{f} \qquad (3-4)$$

根据斯托克斯定律确定阻力系数 f

$$f = 6\pi\eta r \qquad (3-5)$$

式中　η——介质的粘度；

r——质点半径。

将式(3－5)代入式(3－4)得

$$D=\frac{RT}{N_A}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r} \tag{3-6}$$

此式即为 Einstein－Stokes 方程。它表明扩散系数 D 受温度粘度及粒子大小的影响，粒子愈大扩散系数愈小。利用式(3－6)可以确定粒子半径 r 及胶团量 M。

$$M=\frac{4}{3}\pi r^3\rho N_A \qquad \text{由于 } r=\frac{RT}{N_A 6\pi\eta D}$$

则

$$M=\frac{4}{3}\pi\left(\frac{RT}{N_A 6\pi\eta}\right)^3\rho N_A=\frac{\rho}{162(N_A\pi)^2}\left(\frac{RT}{\eta D}\right)^3 \tag{3-7}$$

式中　ρ——粒子的密度；

η——介质的粘度。用实验测得粒子的扩散系数便可求出其胶团量 M。

式(3－7)使用的条件是：(1)球型粒子；(2)稀溶液粒子之间互相作用可以忽略不计；(3)粒子的体积比分散介质的分子大得多；(4)均相分散。

3.2　扩散系数的测定

测定扩散系数的实验方法通常有下列两种：

3.2.1　自由界面法

为了研究粒子的自由扩散，必须首先在合适的扩散池中在溶液与溶剂之间(或在两种不同浓度的溶液之间)形成一个明显的界面。最能满意地获得这种界面的实验装置之一，如图 3－2 所示的剪切法。利用磨口玻璃法兰的错动造成两种液体间的界面，再用极细毛细管从上面插入界面，吸走混合液层后，可使界面十分鲜明清

晰。

随着扩散过程的进行，将会发生如图 3—3 所示的浓度和浓度梯度的变化。在扩散过程中必须严格地控制温度恒定，以避免发生热对流。避免发生对流是所有研究胶体体系的动力方法的一个共同问题。

用光吸收法观察浓度变化时，自由扩散柱需要足够长，使得扩散池两端的起始浓度在实验过程中保持不变，在这些条件下，单分散体系的浓度梯度曲线由费克方程解得是一个高斯型分布曲线（图 3—3b），其表达式为

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}=\frac{-c_0}{(4\pi Dt)^{1/2}}\exp(-x^2/4Dt) \qquad (3-8)$$

该方程描述了在一定时间 t 及不同距离 x 下，浓度梯度 $\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$ 值。如果实验测得在分界面接触 $x=0$ 处的浓度梯度 $\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0}$，比值为该时间 t 下的最大值。令 $\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0}=M$，则由式（3—8）可知 $M=\frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}}$ 所以 $D=\frac{c_0^2}{4\pi tM^2}$。

根据图 3—3b 选取不同时间 t 及其相应的峰值 M，代入方程式，即可求出扩散系数 D 值。

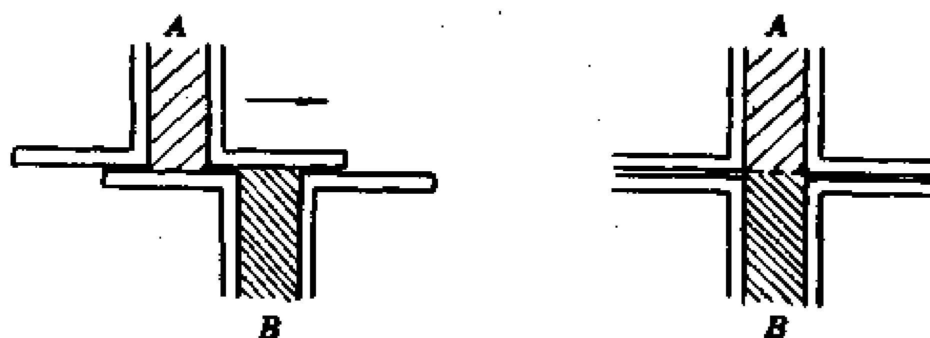


图 3—2 形成清晰界面的自由界面法

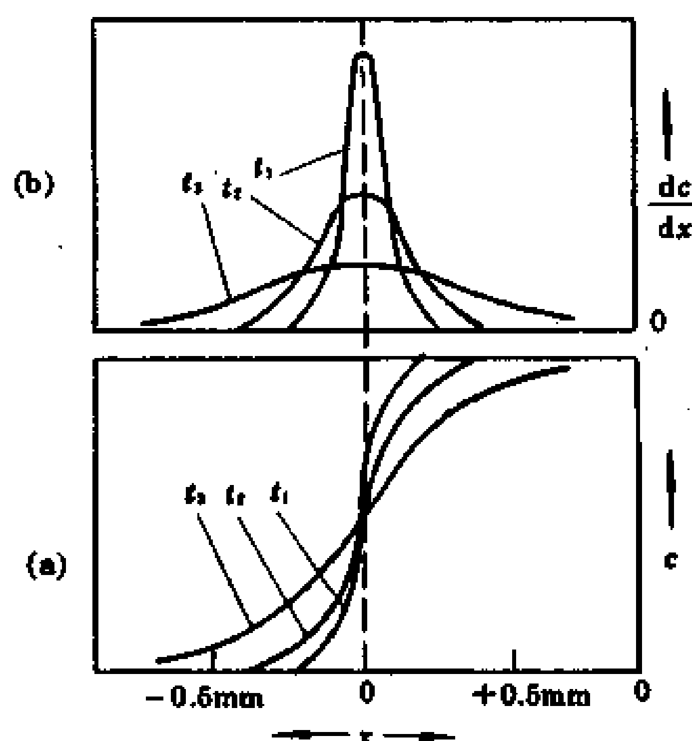


图 3—3 在界面附近，不同时间(t_1=100 秒，t_2=400 秒，t_3=2500 秒)的浓度
(a)浓度分布曲线 (b) 浓度梯度曲线

3.2.2 多孔塞法

该法是将两种液体用一块孔径为 5～15μm 的烧结玻璃板分隔开，浓度较大者放在上面，并保持搅匀状态(图 3—4)。烧结玻璃板孔中的液体基本上是不流动的，也不受外部液体的干扰，所以溶质通过烧结玻璃板的迁移全靠扩散过程。在一定时间内通过该边界层(烧结板)的扩散量，可用任何分析方法确定。按费克第一定律可推得下式：

$$\frac{dm}{dt}=\frac{AD(c_1-c_2)}{l}$$

式中 A——孔的截面积；

l——孔的有效长度。

比值 A/l 可用已知扩散系数的液体测得。

此法因消除了对流，与自由界面法相比，在实验操作上有许多优点，但也应注意以下两点：(a) 避免用不同摩尔质量和形状的物

质来求 A/l 比值；(b) 孔内留有空气泡或扩散物质吸附在孔壁上均会影响实验结果的准确性。

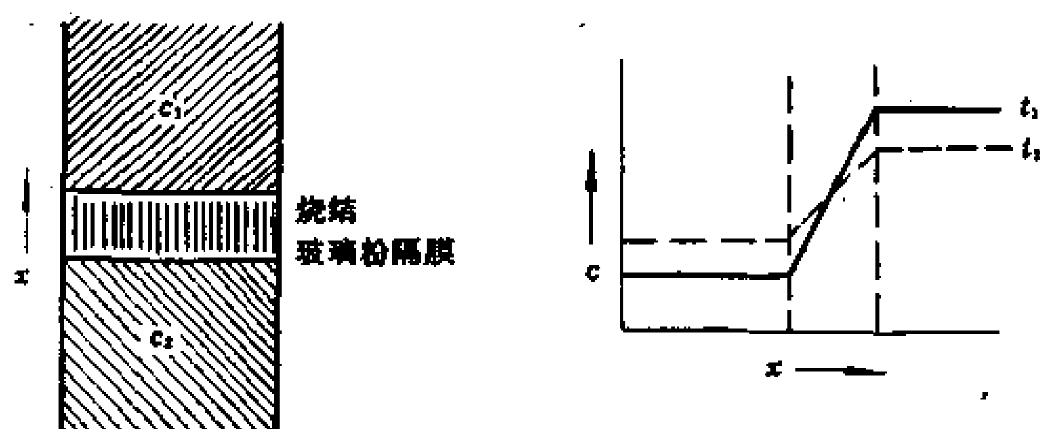


图 3—4　多孔塞法

3.2.3　扩散系数 D 的应用

由爱因斯坦扩散方程式(3—4)知，我们可以把 kT 视作扩散的驱动力，在一定温度下，对每一种粒子来说都是一样的，不论其大小和形状。因此，一旦测出 D 值，即可计算摩擦系数 f，若假定粒子为球状，则可按斯托克斯定律 $f=6\pi\eta r$，求出粒子的半径 r 值，若已知粒子的质量 m 和密度 ρ，则可求算非溶剂化球状粒子的半径 r_0：

$$r_0 = (3m/4\pi\rho)^{1/3}$$

由斯托克斯定律求算非溶剂化球状粒子的摩擦系数 f_0：

$$f_0 = 6\pi\eta r_0$$

再配合扩散实验测得的实际摩擦系数 f 值，立即可得出摩擦系数比 f/f_0。

［例］　在 20℃，测得人血朊水溶液中人血朊的扩散系数 $D=6.9\times10^{11}\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$，密度 $\rho_2=1.34\times10^3\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，摩尔质量 $M=62.3\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$。求其摩擦系数比。

［解］　首先利用方程式(3—4)求摩擦系数 f：

$$f=\frac{kT}{D}=\frac{1.38\times10^{-23}\times293}{6.9\times10^{-11}}=5.86\times10^{-11}\mathrm{kg\cdot s^{-1}}$$

为了求得 f_0，先求一个分子的体积 V：

$$V=\frac{M}{N_A}\frac{1}{\rho}=\frac{62.3}{6.023\times10^{23}\times1.34\times10^{3}}=7.72\times10^{-26}\text{m}^3$$

人血朊分子的等当半径 r 为：

$$r=\left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}=\left(\frac{3\times7.72\times10^{-26}}{4\times3.1416}\right)^{1/3}=2.64\times10^{-9}\text{m}$$

将 r 值及水在 20℃下的粘度 $\eta=1.009\times10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 代入斯托克斯方程式，求得 f_0 值

$$f_0=6\pi\eta r=6\times3.1416\times1.009\times10^{-3}\times2.64\times10^{-9}$$

$$=5.02\times10^{-11}\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$$

计算摩擦系数 f/f_0：

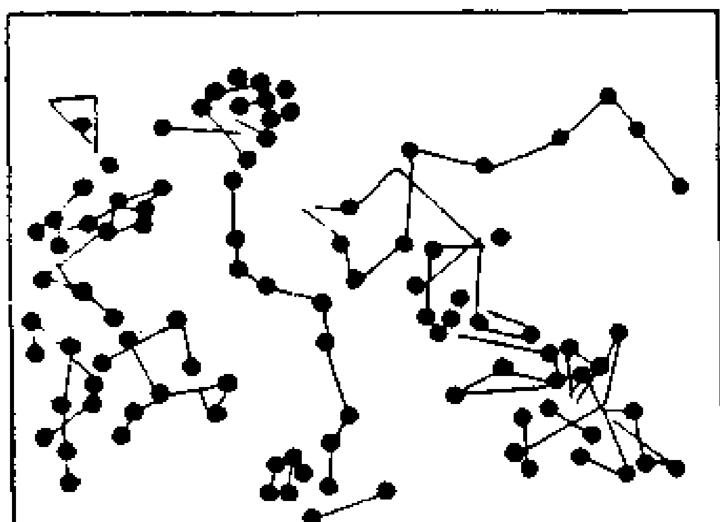
$$f/f_0=\frac{5.86\times10^{-11}}{5.02\times10^{-11}}=1.17$$

3.3 布朗运动

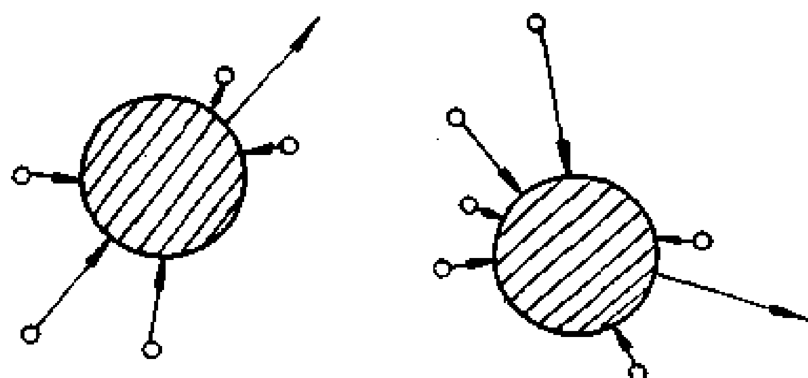
1827 年植物学家布朗将花纤粉悬浮在水中，用显微镜观察，发现这些小颗粒作着无秩序的运动。以后还发现煤、矿石、化石及金属等微粒悬浮于液体中也有相同现象，这种现象被称为布朗运动。

悬浮在液体中的质点之所以能不断运动，是由于周围介质分子处在热运动状态，不断撞击这些质点的缘故。在任一分散体的悬浮体中，比较大的质点，每一瞬间可以从各方面受几百万次的撞击，结果这些撞击都互相抵消。且一个较大的质点受到一次撞击时，由于它的质量较大，它所发生的运动要比质点小的发生的运动小得多。如果质点很小，到了胶体粒子的程度，它所受到撞击的次数比大质点小得多，因此各撞击彼此完全抵消的可能性很小。它们在某瞬间从某一方面得到冲量，而在另一瞬间又从另一方面得到不同的冲量。由于这些原因，各个质点就发生了不断改变着的无秩序运动。这样我们观察到质点作如图 3—5 所示的连续的、不规则

的折线运动。



(a) 布朗运动轨迹



(b) 介质分子对胶粒的撞击

图 3－5 布朗运动

1905 年爱因斯坦曾对布朗运动中的粒子平均位移 x 与粒子半径 r、介质粘度 η、温度 T 和位移时间 t 之间的关系进行过研究，作如下的假定：

(1) 粒子为球形(半径为 r)，且运动速度很慢。

(2) 分散体系的浓度很稀，粒子之间距离很远，彼此互不影响。

(3) 分散介质的分子远比分散相粒子为小，可将介质视为连续相。

其推导如下：

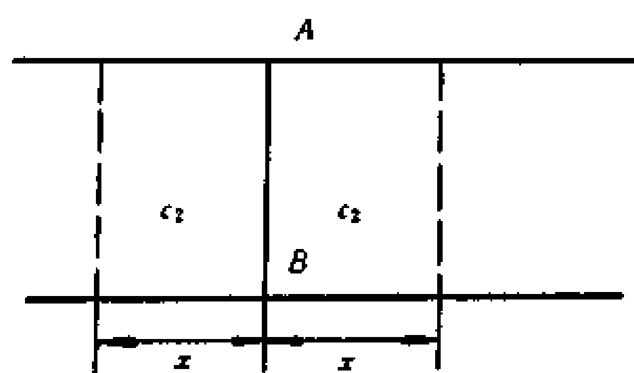


图 3－6

AB 截面(其面积为 $S\text{cm}^2$)将溶胶分为浓度为 c_1 和 c_2 两个区域(图 3－6)，且 $c_1>c_2$，若垂直于 AB 面的某质点在时间 t 内的平均位移为 $\bar{x}$，由于质点向右向左扩散的机率相等，故向右扩散的质点数量为 $\frac{1}{2}\bar{x}c_1S$，向左扩散的质点数量为 $\frac{1}{2}\bar{x}c_2S$，所以在时间 t 内，由左向右通过 AB 单位面积上的净质点数量为

$$m=\frac{(c_1-c_2)\bar{x}}{2}=\frac{(c_1-c_2)\bar{x}^2}{2\bar{x}}$$

若 $\bar{x}$ 很小 $\frac{c_1-c_2}{\bar{x}}=-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$

所以 $m=-\frac{1}{2}\cdot\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\bar{x}^2$

由式(3－1)可得 $m=-D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\cdot t$

结合上两式得 $\bar{x}=(2Dt)^{1/2}$ (3－9)

显然，将式(3－6)代入式(3－9)得

$$\bar{x}=\left(\frac{RT}{N_A}\cdot\frac{t}{3\pi\eta r}\right)^{1/2} \quad (3-10)$$

这就是爱因斯坦布朗运动公式。

此式表明，微粒平均位移的平方 $\bar{x}^2$ 与时间 t 及温度 T 成正比，与 η，r 成反比，由于式中诸变量均可由实验确定，故可求出微粒半径 r，当然也可求出阿伏加德罗常数 N_A。

佩林(1908 年)用已知粒子大小的藤黄树脂水溶胶进行实验，

计算出阿伏加德罗常数在$5.5\times10^{23}mol^{-1}\sim8\times10^{23}mol^{-1}$之间。斯威德保(1911年)用超显微镜将直径为54nm和直径为104nm的溶胶微粒摄影在用定速运动着的感光片上，可看出粒子移动的痕迹成为波状曲线，它的平均振幅$\bar{a}$应该是与$\bar{x}$成正比的。如能测定$\bar{a}$值和曝光相隔时间t，就可用来验证$\bar{x}$与t的关系。表3—1所示的结果可以看出实验结果与计算值是符合的。

表3—1　爱因斯坦公式的核对

时间间隔 (S)	位移 $\bar{x}$,μm			
	粒子直径 r=54nm		粒子直径 r=104nm	
	观察值	计算值	观察值	计算值
1.48	3.1	3.2	1.4	1.7
2.96	4.5	4.4	2.3	2.4
4.44	5.3	5.4	2.9	2.9
5.92	6.4	6.2	3.6	3.4
7.40	7.0	6.9	4.0	3.8
8.80	7.8	7.6	4.5	4.2

无论是佩林的工作还是斯威德保的工作，都证明了爱因斯坦布朗运动公式的正确性。

3.4 沉　　降

溶胶的运动性质除扩散和热运动之外，还有在外力作用下溶胶微粒的沉降。沉降是在重力的作用下粒子沉入容器底部。质点愈大，沉降速度也愈快。但因布朗运动而引起的扩散作用与沉降相反，它能使下层较浓的微粒向上扩散，而有使浓度趋于均匀的倾向。且粒子愈大，则扩散速度愈慢，故扩散是抗拒沉降的因素。当两种作用力相等的时候就达到平衡状态，这种状态称为沉降平衡。

3.4.1 沉降平衡中粒子的分布

分散系统在平衡状态下，容器底部粒子浓度最大，随着高度的

增加浓度即逐渐降低，而形成一定的梯度。这情况与地面上大气分布的情况一样。因此沉降平衡中粒子的大小和浓度梯度的关系，可用高度分布定律来表示。

$$p_2 = p_1 e^{-\frac{N_A}{RT}\cdot\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)(x_2-x_1)g}$$

或者写成

$$N_2 = N_1 e^{-\frac{N_A}{RT}\cdot\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)(x_2-x_1)g} \qquad (3-11)$$

式中 N_2, N_1——容器中不同高度粒子的浓度；

r——为粒子半径；

ρ——粒子密度；

ρ_0——介质的密度；

(x_2-x_1)——N_2 处和 N_1 处两层间的距离。

由式(3—11)可见，粒子浓度因高度而改变的情况与粒子的半径 r 和密度差 $(\rho-\rho_0)$ 有关，粒子半径越大，浓度随高度变化越明显。因此地面上的空气压力，需要到 5km 左右的高空才减少一半而成 50662.5Pa，藤黄悬浮体的粒子约为空气分子的 1000 倍，只要上升 30μm 就可使粒子浓度减少一半。表 3—2 为几种分散体系中粒子浓度随高变化的情形。

表 3—2 在不同的分散体中粒子浓度随高度的变化

分　散　体	粒子直径 nm	粒子浓度降低一半时的高度
氧　气	0.27	5km
高度分散的金溶胶	1.86	215cm
超微金溶胶	8.35	2.5cm
粗分散金溶胶	186	2×10^{-5}cm
藤黄的悬浮体	230	3×10^{-3}cm

从表 3—2 的数据中可以看出藤黄悬浮体的粒子虽比粗分散金溶胶粒子还大，但浓度减少一半的高度却要更大，这是由于金的密度远大于藤黄的密度的缘故。

3.4.2 沉降速度

在研究沉降平衡时，粒子的直径大小对建立平衡的速度很有

影响，从表 3—3 数据中看得很清楚。

表 3—3　球形金属微粒在水中的沉降速度

粒子半径	v cm/s	沉降 1cm 所需时间($1/v$)
10^{-3}cm	1.7×10^{-1}	5.9s
10^{-4}cm	1.7×10^{-3}	9.8s
100nm	1.7×10^{-5}	16h
10nm	1.7×10^{-7}	68d
1nm	1.7×10^{-9}	19a

粒子越小建立平衡时间就越长，在粗分散系统中，经过几分钟或几小时就可建立平衡。但细分散系统，就需要几年甚至几十年才能达到平衡。在一般条件下，机械的振动、温度的变化和因温度而引起的对流现象都要妨碍平衡的建立，这些事实说明了溶胶在相当长的时间内能保持稳定而不沉降的原因。同时也说明了溶胶是不平衡体系，根据粒子在应力场作用下受到的重力为$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)g$ 依斯托克斯定律，粒子沉降时所受的阻力为 $6\pi\eta r\frac{dx}{dt}$。式中的 g 为重力常数，η 为介质的粘度系数，r 为粒子半径，ρ，ρ_0 为粒子与介质的密度，$\frac{dx}{dt}$为粒子沉降速度。

如果沉降达到匀速下降时则：

$$6\pi\eta r\frac{dx}{dt}=\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)g$$

$$r=\left(\frac{9}{2}\cdot\frac{\eta\frac{dx}{dt}}{(\rho-\rho_0)g}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (3-12)$$

利用这个公式只要测出粒子沉降速度$\frac{dx}{dt}$，即可算出粒子的半径，亦可算出胶体物质的分子量(胶团量)。

将式(3—12)写成

$$v=\frac{dx}{dt}=\frac{2r^2(\rho-\rho_0)g}{9\eta} \qquad (3-13)$$

这就是球形质点在液体中的沉降公式。从式中可见 v 和 r^2 成正比。粒子半径增大时，沉降速度显著增加。粒子越小，沉降速度降低更快。

自公式(3－13)还可以看出，沉降速度与介质的粘度成反比。因此增加介质的粘度，可以提高粗分散粒子在介质中的稳定性，工业生产常常利用这个原理，加入增稠剂，使粗分散体系稳定。若测出粒子沉降速度，便可以求出粒子的半径 r。若已知粒子的大小，则可以从测定一定时间内沉降的距离来计算 η，落球式粘度计就是根据这个原理设计的。

3.4.3 沉降分析法测定粒度分布

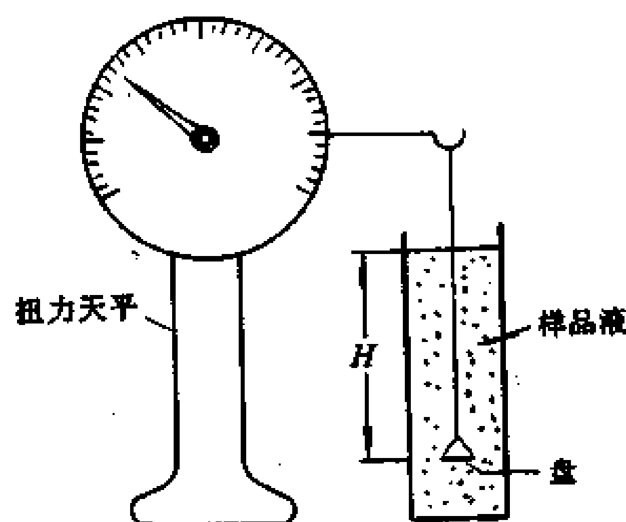
在沉降之前粒子在介质中是均匀分布的，而半径相同的粒子，其沉降速度都相等，若溶液中只有一种大小的粒子，按图 3－7a 装置称量不同时间(t_i)内沉降在盘中的粒子的重量(P_i)，作出 $P-t$ 曲线(沉降曲线)，其形状为一通过原点的直线如图 3－7b 所示。随时间的延长，盘上的重量均匀增加，当时间至 t_1 时，处在液面的粒子亦已沉降到盘上，即沉降完毕，盘的重量不再改变，得到了平行于横坐标的直线，根据 t_1 和液面至盘的距离可算出该粒子的沉降速度 v。

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x}{t}$$

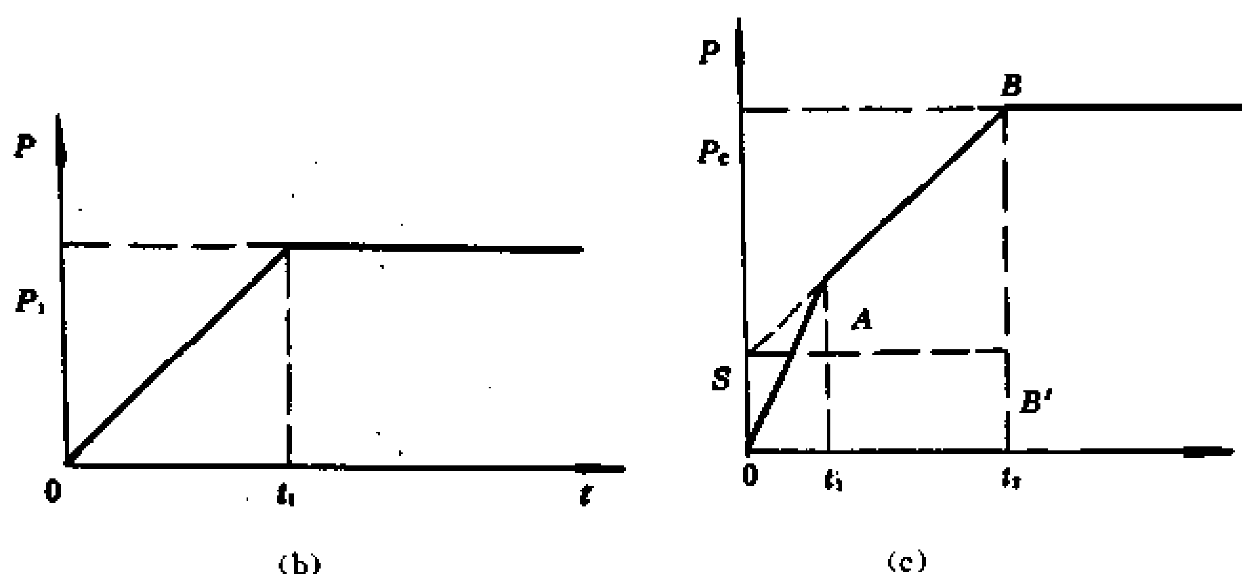
代入式(3－13)即可求得比粒子半径 r。

对于含有两种不同半径的粒子系统，其沉降曲线形状如图 3－7c 所示，在大粒子沉降时总是伴随着小粒子的沉降，OA 线段反映了大粒子和一部分小粒子的共同沉降。因此斜率较大，至 t_1 时，大粒子全部沉降完毕，只剩下较小的粒子继续在沉降，此时沉降曲线发生转折，按 AB 线段上升，到 t_2 时小粒子也沉降完毕。P_c 表示两种粒子在沉降盘上的总重量。至于两种粒子的相对含量，可将 AB 线段延长与纵坐标相交于 S，OS 即为第一种较大粒子的重量，P_cS 即为第二种较小粒子的重量。因为 AB 线段表示只剩第二

种粒子时的沉降曲线，其斜率$\frac{BB'}{SB'}$为该小粒子在单位时间里的沉降量 $\Delta P/\Delta t$。显然，在 t_2 时间里沉降的量应为$\frac{BB'}{SB'}\times Ot_2=BB'=P_cS$，将总量减去小粒子的量，即为第一种大粒子的量。因而 $OS=OP_c-P_cS$ 为第一种粒子的沉降量。



(a) 沉降分析装置图



(b) (c)

图 3－7(b、c) 简单的沉降曲线

实际上所遇到的悬浮液均为颗粒半径连续分布的体系，即多级分散体系。其沉降曲线如图 3－8 所示。若在任意时间 t_1 已沉降的颗粒总量 P_1，按大小可分为两部分。一为颗粒半径$\geq r_1$($r_1=k\frac{h}{t_1}$)的粒子全部沉降，另一部分为半径小于 r_1 的在 t_1 时仍继续

沉降的颗粒。过 A 点作切线与纵轴之交点 S_1，可求出两部分之数量：P_1S_1 表示半径小于 r_1 的颗粒在 t_1 时间里沉降量，OS_1 代表半径$\geqq r_1$ 的较大粒子全部沉降的量。到 t_2 时，可作 B 点切线与纵轴相交于 S_2，OS_2 表示半径$\geqq r_2\left(r_2=k\dfrac{h}{t_2}\right)$颗粒已全部沉降的量，$P_2S_2$ 表示半径小于 r_2 的粒子在 t_2 时间沉降的量。同理 OS_3 代表半径$\geqq r_3\left(r_3=k\dfrac{h}{t_3}\right)$的粒子全部沉降的量等等。

$$OS_2-OS_1=S_1S_2=\Delta S_{1-2}$$

表示粒子半径处于 r_1 和 r_2 之间的量。

同样，
$$S_2S_3=\Delta S_{2-3}$$

表示粒子半径处于 r_2 和 r_3 之间的量。

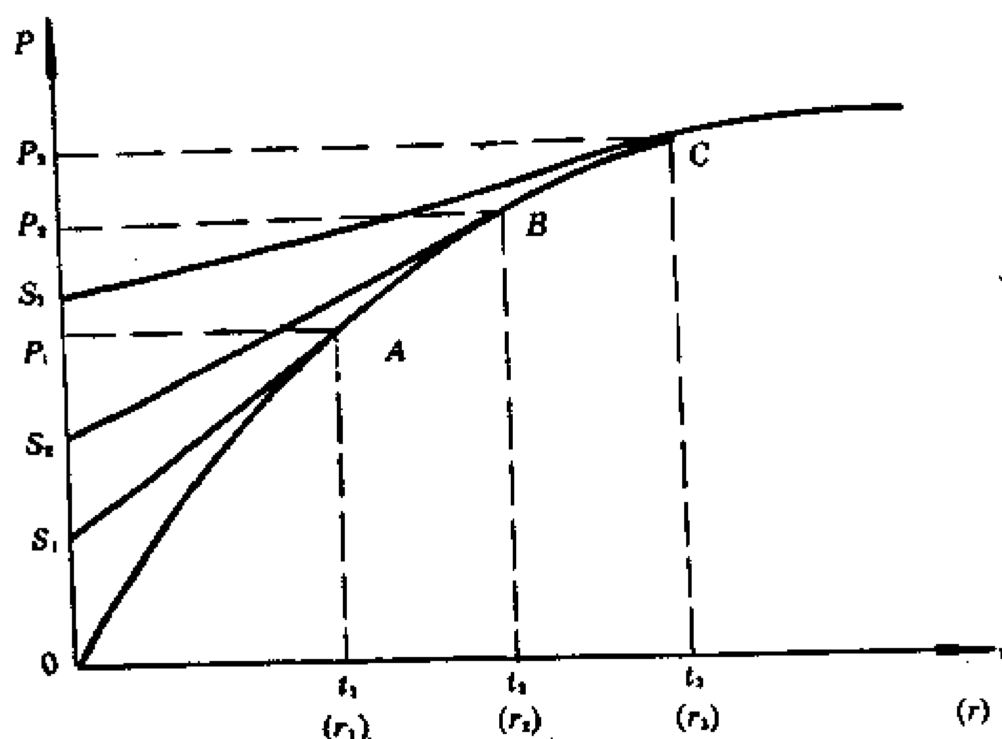


图 3—8　多级沉降曲线

若沉降总量为 P_c，则$\dfrac{\Delta S_{1-2}}{P_c}\times100\%$表示粒子半径处于 r_1，和 r_2 之间$(r_1>r>r_2)$的量占总量的百分数。

3.5 超速离心法

对于含有较粗悬浮物的体系，如土壤与颜料，现在已有多种利用重力沉降来分离或测定体系中质点大小分布的实验方法，例如魏格纳(Wcigner)管和奥登(Odcb)天平。天平法是一种进行沉降分析的常用方法。在此法中，随时间而沉积在天平盘上的质点被记录下来，因产生重力沉降的质点大小，其下限约为 10^{-3}mm。较小的胶体质点沉降速度缓慢，以致被扩散与对流的混合倾向所抵消。

表 3—4　密度为 $2gcm^{-3}$的不带电球体的重力沉降度(20℃)

(按斯托克斯定律计算)

半　　径	沉降速度
1nm	$2.2\times10^{-12}ms^{-1}$
10nm	$2.2\times10^{-10}ms^{-1}$
10^2nm	$2.2\times10^{-8}ms^{-1}$
10^3nm	$2.2\times10^{-6}ms^{-1}$
10^4nm	$2.2\times10^{-4}ms^{-1}$

利用离心力代替重力可使沉降法的应用扩大到对胶体体系的研究中。这种方法对于研究生物物质，例如蛋白质、核酸与病毒等的特性特别有用。这时，施加于悬浮分子或质点的推动力变成 $m(1-v\rho)\omega^2x$，式中 ω 为角速度，x 为质点与旋转轴的距离。

所谓超离心机是一种高速离心机，它配备有适当的光学系统(通常用纹影镜片或干涉镜片，后者特别适用于低浓度体系)来记录沉降情况，还配备有消除对流与振动干扰的装置，样品贮藏在扇形小室中，小室安装在旋转体内(通常旋转体的直径约为 18cm)，旋转体在含有低压氢气的恒温室中旋转。现已研究出好几种驱动旋转体的机械装置——这一领域的先驱者斯维得伯格曾用一种油轮机，现在已被更简便而廉价的气动与电动装置所代替(图 3—9)。

利用超离心机来研究悬浮胶体，可通过两个途径来实现。其一

为速度法，在强的离心力场(约达 4×10^5g)中，逐次测定由于胶体分子或质点沉积而产生的界面位移(图 3—10)。其二为平衡法，在较弱的离心力场中，当沉降倾向与扩散倾向互相平衡时，即可获得整个样品的平衡质点分布。

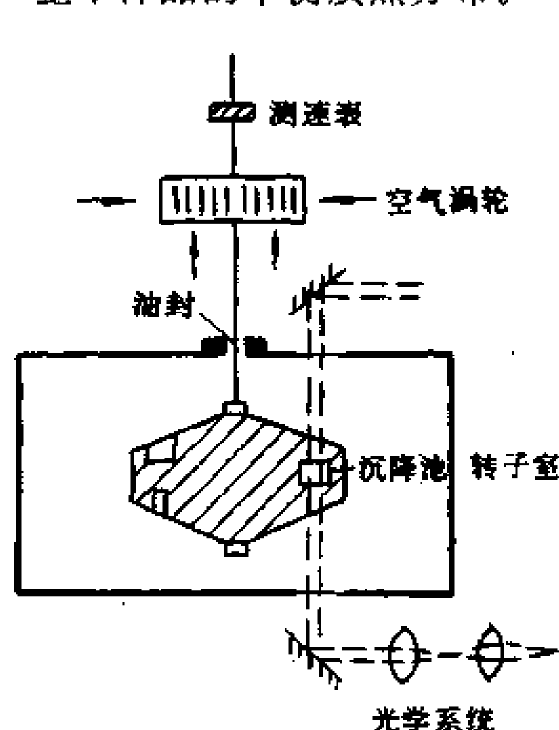


图 3—9 空气驱动的超离心机示意图

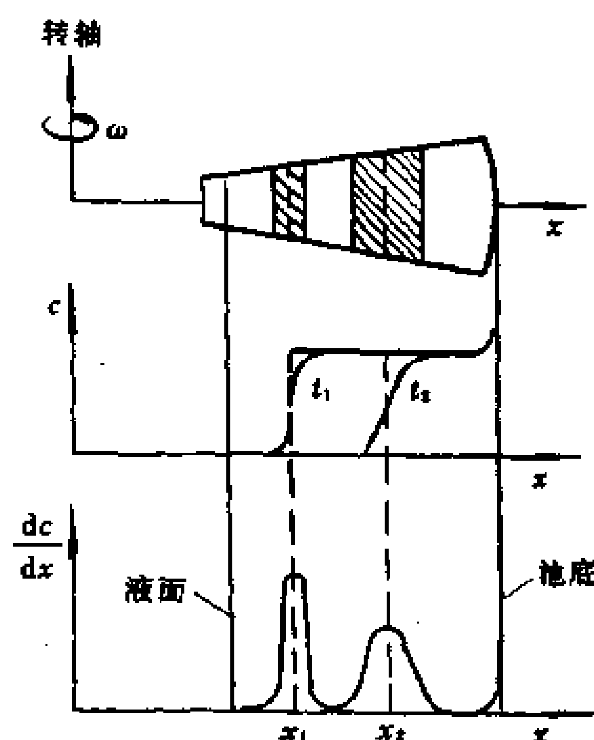


图 3—10 沉降速度实验中界面的移动

3.5.1 沉降速度法

若一个粒子的质量为 m，比容为 v，它是悬浮在密度为 ρ 的溶剂中，该粒子距轴为 x 的角速度为 ω，则粒子受到的离心力为 F_1 和反方向的浮力为 F_2，摩擦阻力 F_3。F_3 随粒子的运动速度增加而增加(见图 3—11)。所以当粒子在离心力作用下速度增加到一定值时，这三种力达到平衡。则有：

$$F_1 + F_2 + F_3 = 0 \qquad (3-14)$$

$$F_1 = mx\omega^2 \qquad (3-15)$$

$$F_2 = -mxv\rho\omega^2 \qquad (3-16)$$

$$F_3 = -fv = f\frac{dx}{dt} \qquad (3-17)$$

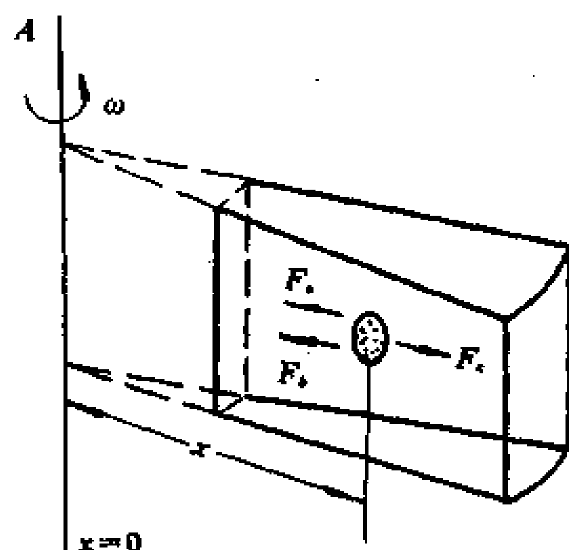


图 3-11 超离心力场中粒子的沉降

将式(3-15)(3-16)(3-17)代入式(3-14),则:

$$m(1-v\rho)\omega^2 x = f\frac{dx}{dt} \qquad (3-18)$$

且因 $Df=KT$ 代入式(3-18)

则

$$\frac{dx}{dt} = \frac{mD(1-v\rho)\omega^2 x}{kT} = \frac{MD(1-v\rho)\omega^2 x}{RT} \qquad (3-19)$$

设 $S=\frac{dx/dt}{\omega^2 x}$ (S 为沉降系数) (3-20)

则 $M=\frac{RTS}{D(1-v\rho)}$(M 为分子量)(胶粒) (3-21)

式(3-20)积分后 $S=\frac{\ln(x_2/x_1)}{\omega^2(t_2-t_1)}$

式中 x_2 和 x_1 分别为在 t_1 和 t_2 中界面与旋转轴的距离,因此

$$M = \frac{RT\ln(x_2/x_1)}{D(1-v\rho)(t_2-t_1)\omega^2} \qquad (3-22)$$

上式清楚地表明,必须测定它的扩散系数,才能利用沉降速度的数据测定分子或质点的质量。

沉降系数 S 的单位为秒。胶体的 S 值一般在 $2\times10^{-13}\sim150\times$

$10^{-13}s$，习惯上常用 $S=1\times10^{-13}s$ 作为其使用单位。

对多分散物系，用沉降速度法和渗透压法测得的摩尔质量有所不同，前者起决定作用是粒子的质量，而后者是粒子的数目，所以前者测定的是质均摩尔质量，而后者是数均摩尔质量。

3.5.2 沉降平衡

应用此法，要求离心力不是很强(约为 10^4g)，在离心场的作用下质点向池底方向移动，形成浓度梯度后就有扩散发生。扩散的方向与沉降的方向相反，最后达到平衡。沉降池中各处的浓度不受时间的变化影响。比较理想的情况，开始池内的浓度为 c_0，当沉降和扩散平衡时，中部为 $c_0/2$，底部为 $2c_0$。当离心力与阻力平衡时：

由式(3—18) $\frac{dx}{dt}=\frac{m(1-\upsilon\rho)\omega^2x}{f}=\frac{M(1-\upsilon\rho)\omega^2x}{N_Af}$

由于沉降流过具有单面积在 dt 时间内，经过 x 处截面的质点量为：

$$dm_B=\frac{M(1-\upsilon\rho)\omega^2x}{N_Af}\cdot c dt=\frac{dx}{dt}\cdot c\cdot dt \quad (3-23)$$

式中 c——x 点处的浓度。

再从扩散来看，自费克第一定律，在同一时间(dt)内扩散经 x 处截面的质点量为：

$$dM_B=-D\frac{dc}{dx}dt=\frac{-kT}{f}\frac{dc}{dx}dt=-\frac{RT}{N_Af}\frac{dc}{dx}dt$$

(3 — 24)

由于转速不高，深度处处衡定，流经 x 点截面总量为零。沉降速度和扩散速度应相等。

$$\frac{dx}{dt}\cdot c\cdot dt=D\cdot\frac{dc}{dx}dt$$

$$\frac{M(1-\upsilon\rho)\omega^2x}{N_Af}\cdot c\cdot dt=\frac{RT}{N_Af}\frac{dc}{dx}dt$$

$$M = \frac{RT\mathrm{d}\ln c}{(1-v\rho)\omega^2 x\mathrm{d}x} \qquad (3-25)$$

积分后得

$$M = \frac{2RT\ln c_2/c_1}{\omega^2(1-v\rho)(x_2^2-x_1^2)} \qquad (3-26)$$

式中，c_1 与 c_2 分别为距旋转轴 x_1 和 x_2 处的沉降平衡浓度。已假设沉降行为是理想的。

当达到沉降一扩散平衡状态后，就可以确定距旋转轴不同位置的相对浓度，然后算出分子或质点的质量而不需知道扩散系数(因此也与质点的形状或是否溶剂化无关)。这种方法曾经用来研究像糖那样的小分子。

多分散性带来的复杂性反映在 M 随 x 而浮动的现象上，反之，当 M 不随 x 而变时，则反映出 M 在样品中的均匀性。

沉降平衡法的缺点在于，平衡的建立可能需时长达几天之久，这不仅造成一般的不便，且使避免对流扰动的问题更为突出。

3.6 渗透压

实际上，当向水中加入少量表面活性剂，不仅溶液的表面性质发生显著变化，而且溶液的内部性质也发生相应变化。这里所说的内部性质包括渗透压、摩尔电导率及密度等。为了便于后面对表面活性剂溶液性质的讨论，这里也很有必要对渗透压的概念作进一步介绍。

在普通化学中已经学过，难挥发性溶质的稀溶液有四个重要的性质，即蒸气压降低、沸点升高、凝固点下降和渗透压。由于这些性质只决定于溶质的浓度，而与溶质的本性无关，故称为稀溶液的依数性。若以 A 和 B 分别表示溶质和溶剂，则其中表示渗透压 Π 的 Van′t Hoff 公式为

$$\Pi = n_B RT/(n_A V_A^*) \qquad (3-27)$$

式中 V_A^*——温度 T、压力 $p^\ominus$ 时纯溶剂的摩尔体积。

现在，我们以热力学方法导出这一规律。

渗透现象发生在由一张半透膜隔开的溶液和溶剂或者两种不同浓度的溶液之间，如图 3－12 所示。这张半透膜只允许溶剂分子透过，而不允许溶质透过。于是，溶剂便有通过半透膜向溶液一方的净扩散或转移的倾向。若要阻止溶剂的这种转移，必须在溶液上施加一个额外的压力 Π，我们就把这个额外的压力称为渗透压。从热力学角度分析，产生渗透压的原因在于，当将溶质加入溶剂后，溶剂的化学位减小，而纯溶剂的化学位不变。由于膜两侧溶剂的化

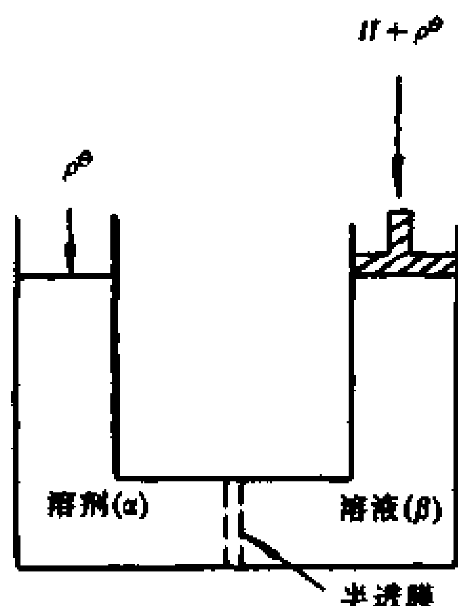


图 3－12　渗透压示意

学位存在趋于相等的趋势，这就必然发生纯溶剂分子通过半透膜向溶液的转移。若在溶液上方施加额外压力，则溶液中溶剂的化学位将增加，当增至与纯溶剂的化学位相等时，纯溶剂分子不再透过半透膜进入溶液，此时即达到渗透平衡。于是，纯溶剂相(α)中溶剂的化学位 $\mu_A^{(\alpha)}$ 和溶液相(β)中溶剂的化学位 $\mu_A^{(\beta)}$ 应该相等

$$\mu_A^{(\alpha)} = \mu_A^{(\beta)} \qquad (3-28)$$

由于 $\mu_A^{(\alpha)}$ 在一定温度和压力下为常数，显然为使上式成立，$\mu_A^{(\beta)}$ 随溶质的加入而降低和随压力的增加而增大这两者的影响必须相互抵消，因此可写出如下的微分方程

$$\mathrm{d}\mu_A^{(\beta)} = \left(\frac{\partial \mu_A^{(\beta)}}{\partial p}\right)_{T,x_B} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_A^{(\beta)}}{\partial x_B}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_B = 0 \quad (3-29)$$

在物理化学相平衡一章中，我们曾经得到过一个重要公式

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{(\beta)}}{\partial p}\right)_{T,x_B} = V_A \quad (3-30)$$

式中 V_A——溶液中溶剂的偏摩尔体积。

若再假设溶液为稀溶液，因为此时溶剂服从拉乌尔定律，故

$$\mu_A^{(\beta)} = \mu_{A,l}^{*} + RT\ln x_A \quad (3-31)$$

由式(3－31)可得

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{(\beta)}}{\partial x_B}\right)_{T,p} = RT\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial x_B}\right)_{T,p}$$

$$= -\frac{1}{1-x_B}RT \quad (3-32)$$

将式(3－30)和式(3－32)代入式(3－29)中，则

$$\frac{V_A}{RT}\mathrm{d}p = \frac{1}{1-x_B}\mathrm{d}x_B \quad (3-33)$$

因为对于稀溶液，溶剂的偏摩尔体积 V_A 可视为不随浓度而变的常数，亦即近似等于纯溶剂的摩尔体积 V_A^{*}。当组成 x_B 由 0 变至 x_B、压力 p 由 $p^{\ominus}$ 变为 $\Pi+p^{\ominus}$ 时积分式(3－33)可得

$$\frac{\Pi V_A}{RT} = -\ln(1-x_B) \approx x_B \quad (3-34)$$

将 $x_B=n_B/(n_A+n_B)\approx n_B/n_A$ 代入上式，则

$$\Pi = n_B RT/(n_A V_A) \approx n_B RT/(n_A V_A^{*}) \quad (3-35)$$

式(3－35)即为范特荷甫公式，式中 n_A、n_B 分别为 β 相溶剂和溶质的物质的量。前已述及，在稀溶液中 $V_A\approx V_A^{*}$，故 $n_A V_A^{*}$ 可近似看作 β 相溶液的体积。在此条件下式(3－35)可写成如下形式

$$\Pi \doteq n_B RT/V \quad (3-36)$$

若以 W_B 代表溶质的质量，M_B 为溶质的摩尔质量，则物质 B 的质量浓度 $c_B=W_B/V$(单位为 $\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$)。这样范特荷甫公式又可写成如下形式

$$\Pi = c_B RT/M_B \qquad (3-37)$$

这里需要注意，上面导得的 Van' t Hoff 渗透压计算公式，只适用于理想溶液。研究表明，一般小分子溶液，当质量百分比浓度低至1%时，对理想溶液的偏差很小，理想溶液的公式可以应用。但对大分子溶液，当浓度低至1%时，已明显偏离了理想溶液，特别是线型柔性高聚物溶液对理想溶液的偏差更大。

1945 年迈克米兰(Mc Millan)和迈耶尔(Mayer)提出一个非电解质高分子溶液的渗透压计算公式，即将渗透压 Π 用浓度幂次方的级数展开式表示。

$$\Pi = RT(A_1 c_B + A_2 c_B^2 + A_3 c_B^3 + \cdots) \qquad (3-38)$$

式中　A_1、A_2、A_3…——　分别称为第一、第二、第三…维里系数。

因为在浓度极稀的极限情况下，式(3—38)与式(3—37)的结果应该一致，于是可以推知 $A_1 = 1/M_B$。由此可见，A_2、A_3…才代表实际溶液的非理想性。对于稀溶液，式(3—38)中第二项后的各项均可略去，故

$$\frac{\Pi}{c_B} = \frac{RT}{M_B} + RTA_2 c_B \qquad (3-39)$$

很显然，若测得溶液的渗透压，根据式(3—39)以$\frac{\Pi}{c_B}$对 c_B 作图可得直线。当将直线外推至 $c_B=0$，由截距$\frac{RT}{M_B}$则可求得溶质的(平均)摩尔质量 M_B。实际上，测定渗透压的主要目的就是在于求取大分子物质的摩尔质量。

［例］ 今用渗透压法测定胰凝乳朊酶原(B)的平均摩尔质量。已知 298.2K 时，每 0.1dm³ 溶液中含物质 B 1.552×10^{-3}kg，测得该溶液的渗透压为 1539Pa，试计算物质 B 的平均摩尔质量。

［解］ 因为溶液极稀，故可用范特荷甫公式进行计算

$$c_B = 1.552\times10^{-3}\times\frac{1000}{0.1}$$

$$= 15.52\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$\therefore M_B=\frac{c_B RT}{\Pi}$$

$$=\frac{15.52\times 8.314\times 298.2}{1539}$$

$$=25.00\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习　题

3－1　胶体的动力性质是什么？

3－2　在17℃时，在超显微镜下测得藤黄水溶胶中胶粒每10秒钟在x轴上的平均位移为60nm，水的粘度为0.011Pa·s，求胶粒的半径。

3－3　胶粒直径为0.2μm，在25℃时密度为$1.15\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，计算粒子移动0.2mm所花的时间。若(1)只有扩散作用；(2)由于重力作用而沉降，忽略了扩散作用，介质是水，温度是25℃。

3－4　在沉降实验中，测定在超离心机转速为37000转/分，距旋转轴6.70cm距离处，45分钟内蛋白质溶液之界面移动了0.228cm。试计算此蛋白质之沉降系数。

3－5　20℃时，一种蛋白质在水中的扩散系数和沉降系数分别为：$3.84\times 10^{-11}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$和$14.7\times 10^{-13}\text{s}$。蛋白质的密度为$1.350\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，水的密度为$0.998\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，计算此蛋白质的$\bar{M}_m$？

3－6　某胶体水溶液中胶粒的平均直径为4.2nm。设溶胶的粘度与纯水相同，计算25℃时的扩散系数。已知25℃时纯水的粘度为8.937×10^{-4} $Pa\cdot s$。

4　胶体的光学性质

让一束会聚的光线透过溶胶时，有一部分光线能通过溶胶，另一部分被吸收、散射或反射。对光的吸收主要取于胶体的化学组成，而散射或反射则与组成这个胶体体系粒子大小有关。如果对入射光线作详细分析，则可发现这种光线有两种不同的作用。第一种为分散粒子的大小大于光波的波长，此时发生为反射作用。第二种当粒子大小小于光波波长则发生明显的散射现象即光散射。

4.1　丁达尔效应

所谓丁达尔效应就是一束会聚的光线射入溶胶后，在入射光的垂直方向可以看到一个发光的圆锥体。这种现象是1869年由丁达尔所发现，故称为丁达尔效应(见图4－1)。丁达尔效应并非胶体系统特有的性质。纯液体(纯水)中的密度的涨落和小分子溶液中的浓度的涨落，也都有微弱的光散射现象。人们用肉眼极难观察到此现象。唯有溶胶有明显的丁达尔效应，用肉眼即可观察到。例如夜晚的探照灯或由电影机所射出的光线在通过空气中的灰尘微粒时，就会产生丁达尔效应。

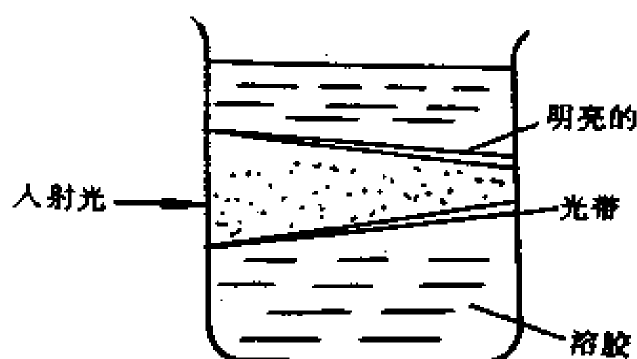


图4－1　丁达尔效应

溶胶为什么会产生丁达尔效应呢?其道理如下:光在本质上是电磁波。当光波作用到介质中小于光波波长的粒子上时,分子可以被极化,它们的电荷在电场作用下产生位移,形成了电极分子,分子中的电子被迫振动,其振动频率与入射光波的频率相同。它向各个方向发射光波,这就是散射光波。也就是我们用肉眼观察到的散射光。因此可以认为丁达尔效应是胶粒对光散射作用的宏观表现。是区别胶体溶液与小分子真溶液的最简单方法。

4.2 雷利散射定律

下面我们讨论一下,溶胶的散射光的强度及其在各个方面的分布,与胶粒的形状和大小、粒子之间的相互作用,以及粒子和介质的折射率等关系。因此,对散射光的测量能获得粒子许多重要的信息。

雷利对丁达尔效应进行了详细地研究,发现非电性球形粒子的散射光强度 I 与入射光强度 I_0 之间有如下关系

$$I = \frac{24\pi^3 CV^2}{\lambda^4}\left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2}\right)^2 \cdot I_0 \qquad (4-1)$$

式中 C——单位体积中质点数;

V——单个粒子的体积;

λ——入射光波长;

n_1、n_2——分别为分散介质和分散相的折射率。

式(4-1)称为雷利散射定律。

从雷利散射定律可知:

(1) 散射强度与粒子单个体积平方成正比。在粗分散体系中,由于粒子的线性大小大于可见光波长,无乳光,只有反射光。在低分子溶液中,由于分子体积甚小,故散射光极弱,不易被观察,因此利用丁达尔现象可以鉴别溶胶和真溶液。

(2) 由于散射光的强度与溶胶中的单位体积的粒子数成正比,测定两个分散度相同而浓度不同的溶胶的散射光强度时,若已

知一种溶胶的浓度，便可计算另一种溶胶的浓度。通常所用的浊度计就是根据这个原理设计的。

(3) 散射光的强度与波长四次方成反比，也就是说，短波长的光的散射比长波长光强得多。波长从 700nm 减至 400nm 时，散射强度几乎增大一个数量级。由此可以解释无色溶胶在侧面观察时呈蓝色(蓝光波长较短)，正面观察却呈现橙色。(红光波长较长透过溶液较多)。车辆在雾天行驶，车灯规定为黄色也是应用了这个道理。人们也应用这个原理解释了天空呈蓝色，日出日落时太阳呈红色的原理。

(4) 式(4－1)中的散射光强度是粒子所散射的光的总能量。实际上散射光在各个方向上的强度是不同的。细小的粒子各个方向的散射光强度 I 可用式(4－2)表示。

$$I_\theta = \frac{9\pi^2 CV^2}{2\lambda^4 R^2} I_0 \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 (1 + \cos^2\theta) \qquad (4-2)$$

式中，I_θ 为 θ 方向的散射光强度；θ 是散射角，即为观察方向与入射光传播方向之间的夹角，如图 4－2 所示。其他符号与式(4－1)完全相同。根据式(4－2)我们可以画出不同角度 θ 的散射光强度，如图 4－2。图中的向量长度表示散射光强度的相对大小。从

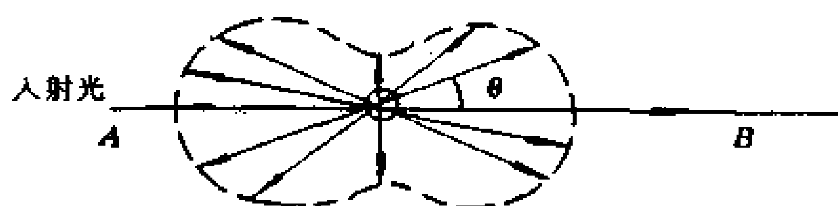


图 4－2 散射光的角分布(对小粒子体系)

图中可以看出，入射光与 AB 方向垂直的方向上(即 $\theta = 90°$)散射光强度最小。随着 θ 角向 0°或 180°接近，散射光的强度逐渐增大。显然在 $\theta = 0°$，或 180°时散射光强度最大。

若质点较大，例如线性大小，超过雷利定律的限制，则散射光

强度的角分布将发生改变，其对称性受到破坏，这种情况下，在与入射光射出的方向呈锐角时，散射光强度最大（见图 4—3）。根据这个现象，可以估计溶胶的分散度和粒子形成。

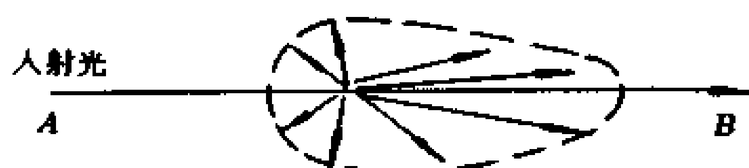


图 4—3 散射光的角分布（对大粒子体系）

4.3 分散体系对光的吸收

当光线通过物体时，在一定程度上或多或少被吸收。光的吸收决定于物质的化学组成，而且选择性地吸收某一波长的光。物质的吸收能力与吸收层的厚度、射入到物体的光线的强度有关。该关系可用比尔定律表示：

$$I = I_0 e^{-Kd}$$

式中 I_0、I——分别表示射入光及透过光的强度；

K——吸收常数；

d——吸收层的厚度。

当光经过分散体系溶胶时，比尔定律可写成下列式子

$$I = I_0 e^{-Ecd}$$

其中 E 为吸收常数与选择溶胶浓度有关。c 为溶胶的浓度。溶胶是多相分散体系，它除了对光吸收以外，还有散射作用。因此比尔定律可用下式表示。

$$I = I_0 e^{-cd(E+A)} = I_0 e^{-cd[E+f(r)]}$$

在分散体系中吸收系数 E 与粒子半径无关，假如胶体粒子无色则 $E=0$，A 为散射系数，它是粒子半径的函数 $A=f(r)$。

许多溶胶具有各种颜色，例如 $Fe(OH)_3$ 溶胶是棕红色，CdS

溶胶是黄色的，金溶胶因粒子大小不同可以是红色的、紫色的或蓝色的，溶胶产生各种颜色的主要原因，是溶胶质点对可见光选择性吸收。若溶胶对可见光(波长为400～700nm)的各部分吸收很弱，且大致相同，则溶胶是无色的；例如AgCl不吸收可见光，所以它是白色的，AgBr和AgI只吸收蓝色光，所以它们是黄色和深黄色。红色金溶胶，质点对波长500～600nm的可见光(即绿色光)有较强的吸收，因而透过光呈现它的补色—红色。

溶胶的颜色除了与粒子对光的选择吸收以外，还与胶粒的散射有关。金属溶胶的颜色是多样的。它随着溶胶质点的大小而变化。例如高度分散的金溶胶是红色的，吸收峰约在500～550nm之间，散射很弱，放置一段时间后，质点变大，散射增强。由于散射起作用，总的吸收峰向长波段方向移动，于是溶胶的颜色由红变蓝。离心分离蓝色的金溶胶，可使它的颜色变为紫色甚至是红色，这就是因为呈蓝色的大粒子溶胶在离心时沉积在底部，余下的细小的粒子呈红色或紫色。

4.4 超显微镜在胶体体系中的应用

在胶体化学发展的历史中，由于对散射现象的研究，促成了超显微镜的发明。它的发明对胶体化学的发展起了巨大的推动作用。使用超显微镜能够观察到个别的胶体粒子，以及它们的运动形态。超显微镜的发明更重要的意义，由于对胶体粒子动力性质的研究，使所有分散体系都统一在分子运动论的学说之中。

超显微镜的原理非常简单：在暗室里当投射足够的光线强度时，用普通显微镜在入射光的垂直方向上观察，就避免了光直接照射物镜，从而使我们从黑暗的背景观察到粒子发光点。它就是丁达尔效应圆锥体的发光中心。

超显微镜的构造示意图为图4－4。

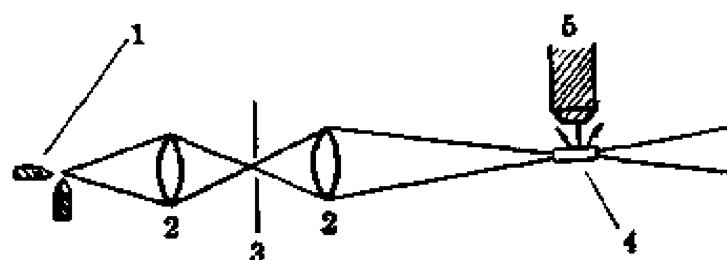


图 4—4 超显微镜示意图

1—电弧光源； 2—聚光透镜； 3—光栏； 4—溶胶； 5—显微镜

使用的光源是弧光灯，它的光线较强，光线经过一组透镜聚光后射入盛溶胶的器皿中，在入射光的垂直方向用显微镜观察，这样我们便可在黑暗背景上看到胶粒因光的散射而呈现闪烁的亮点。散射光的强弱取决于分散相与分散介质间折射率差别。憎液溶胶的差别比较大，散射光点较强，如果胶粒表面上被溶剂化，发光点就较弱。

超显微镜虽然能看到胶体粒子发光点，但不能直接观察到粒子的形状和大小。但它对研究胶体系统却是一种非常有用的工具，也可以获得很多有关信息。

(a) 测定胶粒平均半径 r

在超显微镜的视野中计算出胶粒的数目，确定在超显微镜中观察到溶胶的体积，然后可算出每单位体积溶胶的胶粒数 n。这样单位体积溶胶中胶粒的总质量为：

$$m = nV\rho$$

式中 ρ 是胶粒的密度，V 是胶粒的体积，m 则可通过测定分散物质的重量浓度 c 及在单位体积内的粒子数 n 所得。

$$m = \frac{c}{n}$$

所以

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{m}{n\rho}$$

$$r=\left(\frac{3m}{4\pi n\rho}\right)^{1/3}$$

(b) 根据粒子闪光情况推测粒子的形状

粒子按几何形状可分三大类。第一类是球形、正四面体、正八面体等。第二类是棒形结构。第三类是片形结构。在超显微镜下，第一类是不闪光的光点。第二类是静止时看到闪光，流动时闪光消失。第三类是在静止或流动时都有闪光现象。

(c) 估计溶胶分散度

在超显微镜的视野中，如果发出的所有光点的亮度差不多，那么就是均匀分散体系，如果相差很大，说明粒子相差也很大。因为较大的粒子能散射较多的光。

(d) 对聚沉、沉降、电泳等现象的研究

通过光点合并，可以观察到胶粒的凝聚过程，还可观察到布朗运动、沉降及电泳等情况。

5 胶体的电学性质

胶体的电学性质主要讨论“静电现象”和“电动现象”两部分。前者主要讨论在没有外电场或外力作用下，固液接触面的电现象；而后者讨论在外电场或外力作用下的运动现象及电现象。

电动现象包括四种现象。

(1) 在电场作用下，液体对静止的固体带电表面作相对运动——电渗。

(2) 在电场作用下，带电表面和它所依附的物质对静止的液体作相对运动——电泳。

(3) 液体沿静止的电荷表面流动时所产生的电场——流动电位。

(4) 带电质点对静止液体作相对运动时所产生的电场——沉降电位。

5.1 电动现象

在 19 世纪初俄国科学家卢斯发现，把两只玻璃管插入潮湿的粘土中，加入水，并使管内的水面高度相等，在两只玻璃管内，各放一个电极，接通电源(见图 5－1)。过一段时间后，就会发现，在正极粘土粒子不断地富集，使水层变得浑浊，而水层却慢慢地下降。在负极管，水面却不断地慢慢上升。后来大量实验证明，凡是溶胶粒子都有在外电场的作用下，向正负极运动的现象。带正电粒子向负极运动，带负电粒子向正极运动，这种现象称为电泳。上述实验中，粘土粒子(分散相)带负电向正极运动，而水(分散介质)通过粘土粒子间的毛细管通道向负极运动的现象称为电渗。俄国科学家韦曼等还发现，凡是用毛细管或多孔瓷片，当液体流过时均有电渗

现象，反之如果迫使液体流过毛细管或多孔性物质，则在两端产生电位差，这种现象称为流动电位。若使分散相粒子在分散介质中迅速下沉，则在沉降管中液体两端会产生电位差，这种现象称为沉降电位。

5.2 溶胶粒子表面电荷的由来

大量的实验事实表明，溶胶粒子表面上总带有电荷，绝大多数物质当与极性物质（如水）相接触时，其表面上总是带电的，有的带正电，有的带负电。溶液中带相反电荷的离子被吸引到界面的附近，而带有相同电荷的离子被排斥离开界面的附近。与此同时，离子的热运动又促使它们在界面上建立起具有一定分布规律的双电层。对双电层理论研究，为制备稳定的胶体溶液和胶体的破坏都有一定的意义。

溶胶粒子表面电荷的来源大致有以下三个方面。

5.2.1 电离

一些胶体粒子，在水中本身就可以电离，故其表面带电荷。例如硅胶表面分子与水作用生成 H_2SiO_3，它是一个弱电解质，在水中电离生成 SiO_3^{2-}，使硅胶粒子带负电。高分子（如蛋白质）含有许多羧基（—COOH）和氨基（NH_3^+）从而使整个大分子带电，当介质的 pH 值低时，分子带正电荷，pH 值高时，带负电荷。

5.2.2 离子吸附

分散相表面对电解质正负离子不相等的吸附，从而使其表面获得电荷。这些物质本身不能离解，例如石墨、纤维等，但是可以从水或水溶胶中吸附 H^+，OH^- 或其他离子，从而使物质带电。影响分散相表面带正电荷还是带负电荷的因素主要有两个。

(1) 水化能力强的离子往往留在溶液中，水化能力弱的离子则容易被吸附于固体表面。阳离子的水化能力一般比阴离子强，所

以固体表面带负电荷的可能性比较大。

(2) 根据 Fajans 规则，能和组成质点的离子形成不溶物的离子，最容易被质点表面吸附。例用 $AgNO_3$ 和 KBr 反应制备 AgBr 溶胶时，AgBr 质点易于吸附 Ag^+ 或 Br^-，而对 K^+ 和 NO_3^- 吸附较弱。AgBr 质点的带电状态，取决于 Ag^+ 或 Br^- 中哪种离子过量。

5.2.3 晶格取代

在溶胶中是少见的现象。例如粘土粒子带电就是晶格取代的一种特殊情况。粘土是由氧化铝八面体和硅氧四面体的晶格组成，粘土晶格中的 Al^{+3} 往往有一部分被 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 取代，结果使粘土晶格带负电。在维护电中性，粘土粒子表面就吸附了一些正离子，这些正离子在水中因水化而离开表面，并形成双电层，于是粘土粒子带负电。

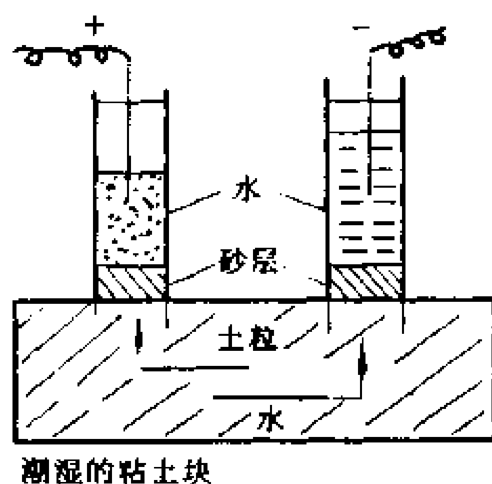


图 5-1 卢斯实验

5.3 电泳与电渗

5.3.1 电泳

在胶体体系中比较有系统的研究电泳现象还是在本世纪初的

事情，但目前已经做了许多工作。研究电泳主要方法有两种：就是粗视法和超微法。粗视法即通过有色溶胶在界面电泳仪中直接观察溶胶界面的移动，无色溶胶在电泳仪的侧面用光照射，使产生丁达尔现象以判别胶粒移动的方向。界面移动电泳仪见图 5—2。它是一个带有两个活塞 1 和 2 的 U 形管，从管的下部接上一个漏斗并附有活塞 3。打开活塞 1 和 2，胶体溶液经过漏斗由下部注入管中。管上部装有电极浸入纯水中，关闭活塞 3。当电流通过时管一端粒子上升，另一端就下降，界面移动就很容易观察到。

用超微法研究电泳时，电极是放在超显微镜或超聚光器的小器皿中，同时观察个别粒子的运动。根据粒子运动的方向即可判断粒子带电的性质。

显然，用这两种方法不但可以决定粒子运动的方向，而且还能求得它的速度。

当加入电解质时，电泳的速度就较快地减小，一直到变为零。而且加入过多的电解质会使电泳改变方向。

电泳的应用相当广泛，例如利用胶体溶液中粒子的电泳速度不同，将不同的蛋白质分子、核酸分子进行分离。医学界利用血清的纸上电泳，分离各种氨基酸和蛋白质等，判断患者的肝硬度。又例如电泳在除尘方面的作用，既回收了有用杂质，又保护了环境。这个方法的基本原理是：带有尘粒的气体通过高压电场，由于电极放电，使气体分离，气溶胶中的尘粒因吸附阴离子而带负电，故在电场中能迅速向正极移动，最后因放电而下落（图 5—3）。电泳镀漆又是一种新技术。一般将金属部件为阳极，水溶性涂料做电解液，在电场作用下移向阴极涂在金属表面上产生较好的效果。

5.3.2 电渗

液体在电场中，对固体表面作相对移动，需要半径为 10^{-3}～10^{-7}cm 的毛细管，在外加电场的作用下，毛细管内的整体液体沿管壁流动，这种现象称为电渗。毛细管壁带有一种电荷，而相对移动的液体带有另一种相反的电荷。实际上用一根毛细管做试验是

不可能的，多数场合是用充满液体的多孔填料，或由粉末(例如SiO_2)拌成糊状物。

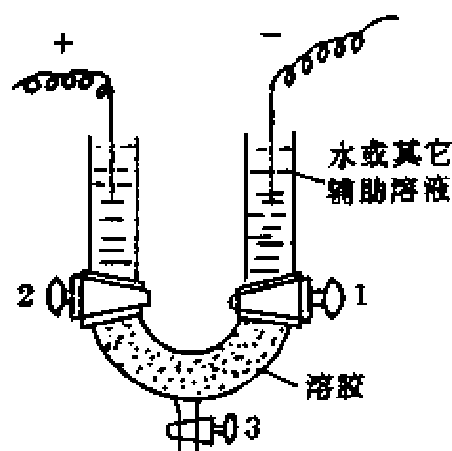


图 5—2 界面移动电泳仪

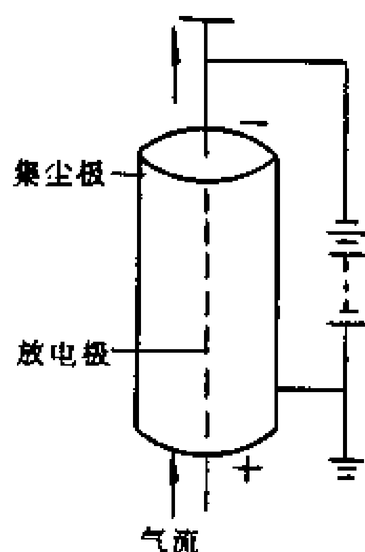


图 5—3 静电除尘示意图

电渗在工业上应用较少，一般用于纸浆脱水；或用挖土机挖土时，将铲子连结电源的负极，泥土连结于正极，因电渗可使一层水膜附于铲面，起到润滑作用，防止泥土悬挂在铲面上。

5.4 各种类型的双电层模型

胶体溶液中带电的胶粒与溶液内部的电位差称为胶粒表面电势。胶粒表面电势的大小取决于溶液中离子的浓度。前面提到的电动现象中，胶粒运动是发生在固液两相的边界处，这时边界处与液体内部的电位差，称为电动电位或ζ电位。由于粒子总是溶剂化的，因此粒子运动是和溶剂化层一起运动的，就是固液两相发生相对运动的边界不在粒子表面，而是离开粒子表面的液体内部某处，因此，ζ电位与表面电位的数值不相等，而是它的一部分。从上述现象进行分析观察之后，我们会提出粒子表面电荷分布的各种模型。各种类型的模型，均包括下列一些假定：一是粒子表面是平表面，且表面是无限大，电荷是均匀分布。二是双电层扩散部分的离子是点电荷，且服从玻耳兹曼分布。三是溶剂的双电层的影响只能

通过介电常数，而且在扩散层各部分的介电常数相同。

对于双电层的结构，有人曾提出过以下模型，直到目前还在不断地发展之中。

5.4.1　平板电容器模型

由亥姆霍茨(1879 年)提出双电层结构模型见图 5—4，这种结构类似于平行板电容器的结构，粒子的表面电荷与介质中的反离子平行排列，构成了双电层。两层之间的距离很小，约等于离子半径。表面电荷密度 σ 与表面电位 ψ_0 之间关系与平行板电容器相同：

$$\sigma = \frac{\varepsilon\psi_0}{\delta} \qquad (5-1)$$

式中　δ——两层之间的距离；

ε——介质的介电常数。

按此模型，在双电层内的表面电势随距离直线下降。此模型在早期电动现象研究过程中起了一定的作用，但因为该模型与溶胶溶液真实情况相差甚远，根本无法解释表面电位与 ζ 电位的区分。也不能解释其他电动现象。在此基础上又提出了扩散双电层模型。

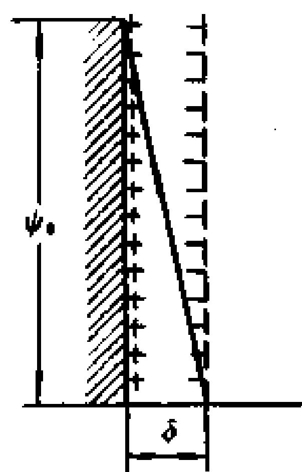


图 5—4　亥姆霍茨平板双电层模型

5.4.2　扩散双电层模型

由古依—查普曼(1910～1913 年)对亥姆霍茨模型中存在的缺点，提出他们的修正意见。胶体溶液中的反离子既受到静电引力的作用，使它们趋向粒子表面，又受到热运动的扩散的影响，因此扩散分布在粒子的周围。由于静电吸引力的作用，粒子的表面附近反离子的浓度大一些。在远离粒子处，由于静电吸引力减弱，反离子的浓度减小，距表面远处(约 1～10nm)过剩反离子浓度为零，见图 5—5。

前面已介绍了粒子在介质中是溶剂化的，故在电泳时固液之间的滑动面应在扩散层某一处。该处的电位与溶液内部的电位差即为动电位——ζ电位，可见动电位是热力学电位即表面电位的一部分。ζ电位的数值与滑动面内的反离子的多少有关。因此进入滑动面的反离子愈多，则ζ电位愈小，反之就大。在古依—查普曼的扩散双电层模型成功地解释了ζ电位与表面电位的区别，以及其他实验规律。

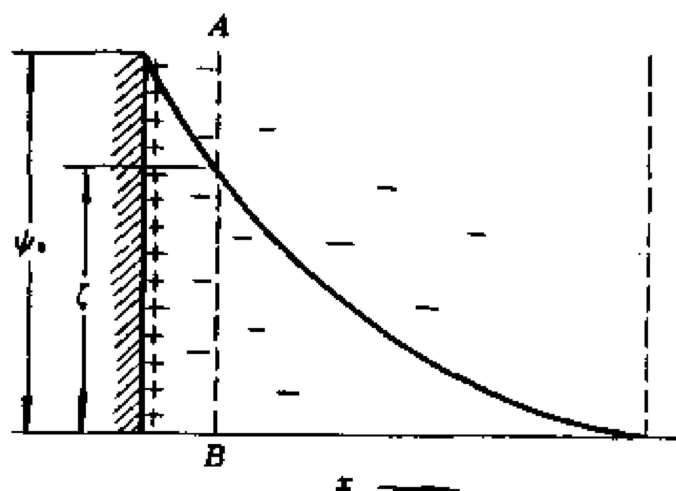


图 5—5 扩散双电层模型

5.4.3 扩散双电层的斯特恩模型

斯特恩于1924年修改了古依—查普曼模型，将平行板电容器模型与扩散双电层模型合并，提出了扩散双电层是由内外两层组成。内层是由紧靠粒子表面一二个分子厚的区间内反离子组成的，也称为斯特恩层。很明显在斯特恩层中电位变化的情形与平行板电容器模型相同。斯特恩模型及电势变化显示于图 5—6 中，ψ_s 为 Stern 电位，它是斯特恩层与扩散层之间的电位差。在扩散层中电势由 ψ_s 降至零，其变化规律服从古依—查普曼理论，只需用 ψ_s 代替 ψ_0。同时可以看到动电位ζ，低于斯特恩电位。在溶液较稀时，由于扩散层厚度大于粒子表面的溶剂层的厚度，从图 5—6 中可以看到 ψ_s 与ζ大致是相等的。当溶液中电解质浓度加大时，则 ψ_s 与ζ的差距也加大。若粒子表面上吸附了非离子表面活性剂或高分子物质，则滑动面向扩散层外移，此时 ψ_s 与ζ的差别就更明显。如果某些高价反离子或表面活性离子，由于高的吸附能大量进入固定

吸附层，则可能使斯特恩层的电位反号使 ψ_s 与 ψ_0 反号，若吸附了大量同号大离子(因强烈的范德华力吸引)进入斯特恩层，从而使 $\psi_s > \psi_0$。见图 5—7(a、b)。

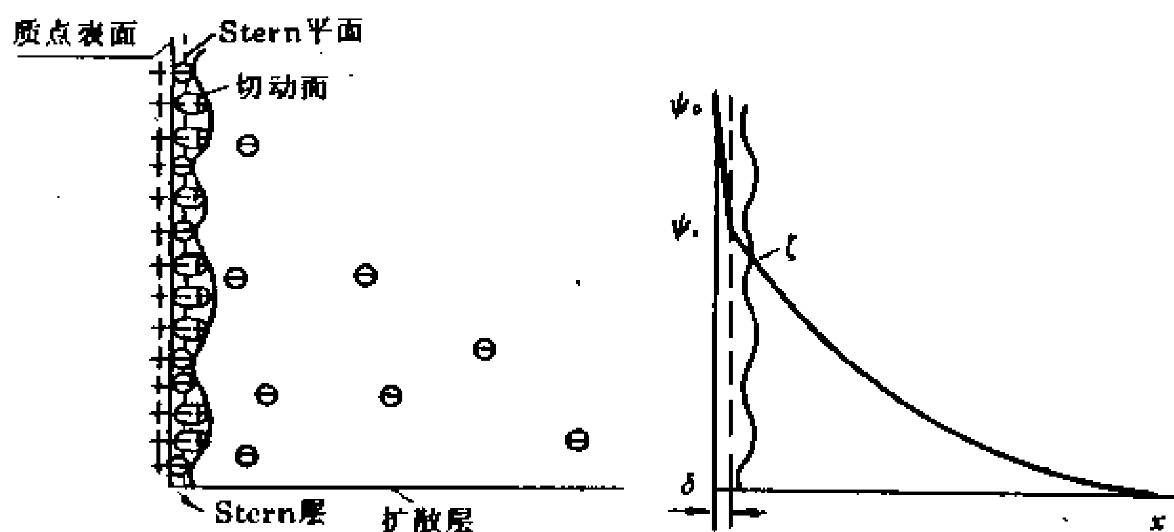


图 5—6　双电层的 Stern 模型

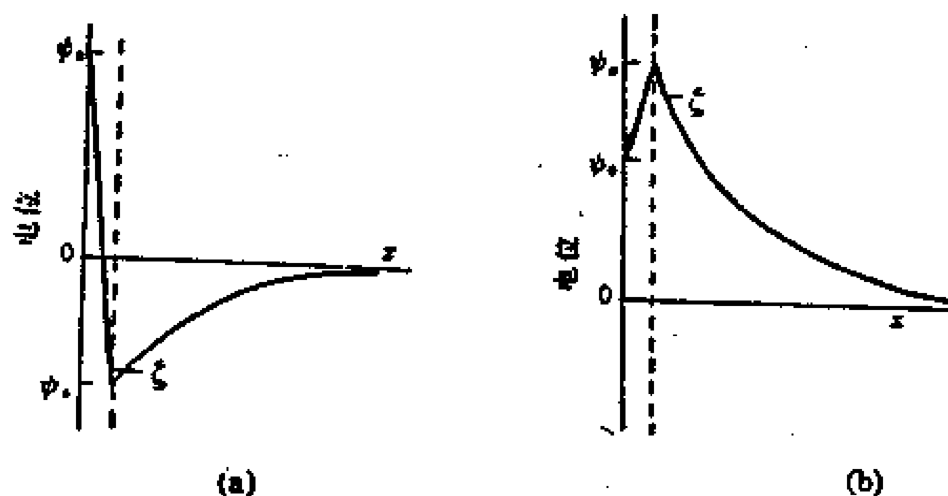


图 5—7

(a) 吸附同号表面活性剂离子

(b) 由于吸附表面活性剂或高价异号离子的电荷变化

综合上述，斯特恩模型较全面地解释了电动现象。但由于理论计算上的困难，其扩散层部分仍可用古依一查普曼理论，所以对于双电层的计算及实际应用还是沿着古依一查普曼理论处理。对于斯特恩模型中的吸附层的详细结构、扩散层中介电常数随离子浓度变化，离子的大小与极化对电位与电荷分布不均匀等问题，还有待于该理论进一步发展才能解决。

5.5 扩散双电层近似处理

在前一节我们介绍了三种模型。运用模型进行计算，主要解决扩散双电层的厚度，扩散双电层中电位与距离的变化规律及表面电荷密度和表面电位的关系等问题，因此必须有一个合理、清楚、简单的模型。该模型的数学计算也应简易可行，便于求出参数。因此古依一查普曼模型完全可以满足上述要求。为了计算方便，同样作了上一节适用的各种模型的那些假设。

设溶液中有一种对称型电解质，正负离子 i 的价数均为 Z_i，粒子表面电位为 ψ_0，扩散层内某点处的电位为 ψ，由于正负离子在扩散层中的分布服从玻尔兹曼分布定律，故有

$$n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{Z_i e\psi}{kT}\right) \qquad (5-2)$$

式中 n_i——在电位 ψ 处 i 离子的浓度。以单位体积的个数来表示；

n_i^0——在体相电解质溶液 i 离子的浓度；

k——玻尔兹曼常数；

$Z_i e\psi$——电位能，即一个价电子为 Z_i 的 i 离子移至电位为 ψ 点处所作的功。e 为一个电子电量。

在电位为 ψ 点处的体积电荷密度为：

$$\rho = \sum_i Z_i e n_i = \sum_i Z_i e n_i^0 \exp\left(-\frac{Z_i e\psi}{kT}\right) \qquad (5-3)$$

按幂级数展开

$$e^{(-Z_ie\psi/kT)} = 1 - \frac{Z_ie\psi}{kT} + \left(\frac{Z_ie\psi/kT}{2!}\right)^2 - \cdots$$

因溶液很稀时，ψ 很小则等式右边第 3 项起可忽略，再将此式代入式(5－3)可得

$$\rho = \sum_i Z_ien_i^0 - \sum_i \frac{n_i^0Z_i^2e^2\psi}{kT}$$

考虑到整体溶液是电中性即 $\sum_i Z_ien_i^0 = 0$，故此可进一步简化为：

$$\rho = \frac{-e^2\psi}{kT}\sum_i n_i^0Z_i^2 \tag{5－4}$$

而 ρ 与 ψ 的关系可以泊松方程来描述。当双电层为平面时，即考虑 x 轴方向。则泊松方程可以写成

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{5－5}$$

将式(5－4)代入式(5－5)得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{e^2\psi}{\varepsilon kT}\sum(n_i^0Z_i^2) \tag{5－6}$$

定义

$$K \equiv \left(\frac{e^2}{\varepsilon kT}\sum n_i^0Z_i^2\right)^{\frac{1}{2}} \equiv \left(\frac{e^2N_A\sum c_iZ_i^2}{\varepsilon kT}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5－7}$$

式中　N_A——阿伏加德罗常数；

c_i——i 离子在 ψ 电位处的浓度，以 $mol \cdot m^{-3}$表示；

$\varepsilon = \varepsilon_r \times 8.854 \times 10^{-12}(kg^{-1} \cdot m^{-3} \cdot s^4 \cdot A^2)$，$\varepsilon_r$ 为介质的相对介电常数；

k——玻尔兹曼常数；

$e = 1.6 \times 10^{-19}c$。

将式(5－7)代入式(5－6)则有

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = K^2\psi \tag{5－8}$$

用下面的边界条件对式(5－8)进行积分：当 $x \to 0$ 时，$\psi \to \psi_0$；当 $x \to \infty$时，$\psi \to 0$，得：

$$\psi = \psi_0\exp(-Kx) \tag{5－9}$$

这就是德拜—尤格尔近似方程式。$\frac{1}{K}$具有长度单位，因为Kx是无量纲。$\frac{1}{K}$也称双电层参照厚度，简称为双电层厚度。从式(5—9)可以看出，在低电位下，电位ψ随表面距离x的增大成指数次方减少，减少的快慢由K的大小决定。在高电位时上述方程不适用，但可以估计到：电位随距离的增加将会比指数速率下降得更快。

在25℃时的同价电解质水溶液，式(5—7)可写成

$$K = 7.35 \times 10^7(\sum c_i Z_i^2)^{½} = 1.039 \times 10^8(cZ^2)^{½} \tag{5-10}$$

由此式可计算出无论哪种电解质溶液，不同浓度时的K^{-1}值，都是电解质溶液浓度越大、扩散层厚度越小；当电解质溶液浓度相同

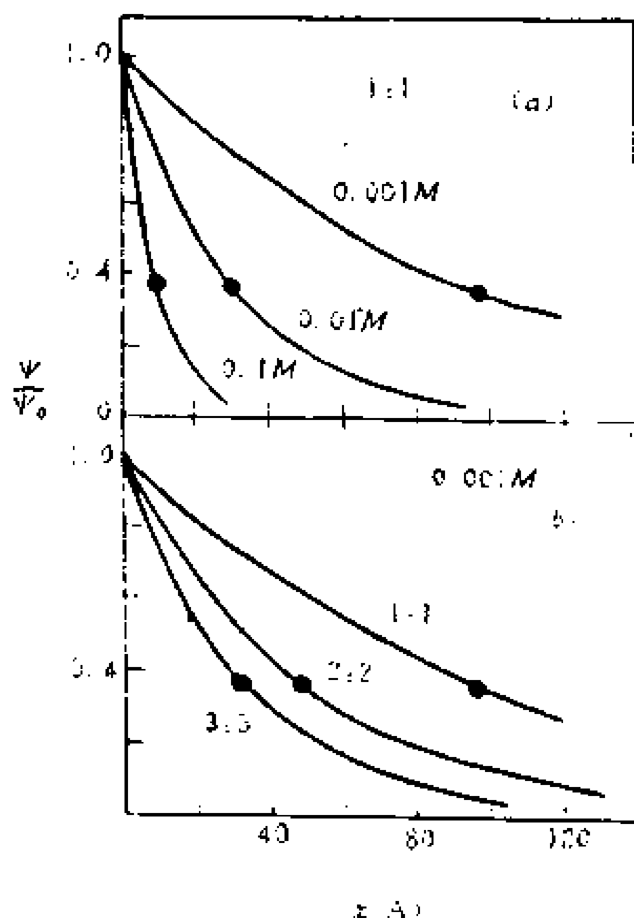


图5—8　按德拜—尤格尔近似双电层电位与表面距离的关系曲线

(a) 1—1型电解质三种浓度曲线

(b) 三种不同价数的0.001M电解质曲线

时，离子价数越高，扩散层厚度越小。图 5－8中为 0.1，0.01 和 0.001M 浓度的 1－1 型价电解质的双电层电位分数随表面距离变化的关系。(b)中是溶液浓度是 0.001M 的 1－1，2－2，3－3 型价的电解质。从图中可以看到，无论是电解质浓度高或者电解质价数高，都使曲线下降得更快。

5.6 平板电容器模型和扩散双电模型的比较

由于溶液是电中性，固体表面上的电荷数与扩散层内的异号电荷数必然相等，所以，固体单位面积上的电荷数即固体表面电荷密度必然等于从固体表面到无穷远时，在液相内那部分体积中的电荷数，但电荷符号相反。所以

$$\sigma = -\int_0^\infty \rho \mathrm{d}x \tag{5-11}$$

将式(5－5)代入得

$$\sigma = \varepsilon\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{d}x$$

这个式很容易积分得 $\sigma=\varepsilon\left.\dfrac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right|_0^\infty$

$\dfrac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}$在无限远处为零。

$$\sigma = -\varepsilon\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)_0 \tag{5-12}$$

显然，当 $x\to0$ 表面电位极低的情况下求$(\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x)_0$值。将式(5－9)微分得出的值：

$$\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)_0 = \lim_{x\to0}[-K\psi_0\exp(-Kx)] = -K\psi_0$$

将此结果代入式(5－12)得

$$\sigma = \varepsilon K\psi_0 = \frac{\varepsilon\psi_0}{K^{-1}} \tag{5-13}$$

只要用 K^{-1}替换 δ，和式(5－1)完全相同。此项结果表明，低电势的扩散双电层如同一个两板间的距离为 K^{-1}的平行板电容器。这

就是为什么把 K^{-1}称为扩散层厚度的原因。

5.7 由电泳与电渗求动电位 ζ

在外加电场的作用下，分散相和分散介质发生相对运动，以及外力使分散相与分散介质发生相对运动而产生电场，所有这些现象都与 ζ 电位有关。如一带电粒子在外电场作用下，在分散介质中移动的速度与 ζ 电位有关，而在外电场作用下液体相对于带电表面的移动现象与 ζ 也有关。

5.7.1 由电泳速度计算 ζ 电位

设一个胶体粒子，带有 q 电荷，在电场作用下定向迁移，外加电场强度为 E，则胶粒受电场的作用力为 F，因此

$$F = q \cdot E \tag{5-14}$$

胶粒定向迁移受到介质阻力影响，根据斯托克斯定律，其摩擦阻力系数为 f，因此

$$F = fv = 6\pi\eta rv \tag{5-15}$$

当胶粒恒速泳动时：

$$qE = 6\pi\eta rv$$

$$v = \frac{qE}{6\pi\eta r} \tag{5-16}$$

将上式改写为

$$\frac{v}{E} = \frac{q}{6\pi\eta r} \tag{5-17}$$

式中 $\frac{v}{E}$ 称为胶粒绝对运动速度，亦称为电泳淌度，它是单位电场强度下带电粒子的泳动速度，其量纲为 $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$。带电胶粒在外电场作用下定向泳动的速度与 ζ 电位有关，而且还与粒子本身大小，周围介质有关。为了简便起见，我们只考虑球形粒子，而且粒子不导电，并计算两种极端情况。(a)Kr 很小值时的情况。(b)Kr

很大值时的情况。$1/K$ 为粒子外的双电层的厚度，我们用一个无因次量 Kr 来表示球形粒子的大小，这一数值实为球形粒子的半径与扩散双电层厚度之比率。它的大小直接影响电力线的形状。见图 5—9。当 r 很小时，流线变化可以忽略不计，若 r 很大时流线以切线型式流过表面。对这两种情况进行讨论。

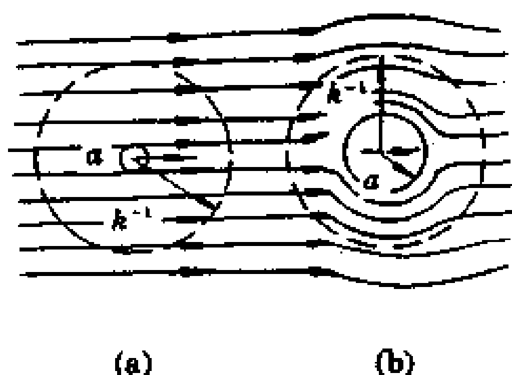


图 5—9

(a) Kr 很小，(b) Kr 很大时半径 r 的球形粒子附近的流线

虚线表示扩散层厚度 K^{-1}

5.7.2 Kr 较小时的 ζ 电位

根据式(5—14)，q 为粒子带的电量，它的大小与 ζ 电位的关系可以通过下面分析得到。ζ 电位是滑动界面产生的，它是两种电位相互作用的结果。第一种是胶粒带正电量 $+q$ 产生的电位 φ_1；第二种是扩散层所带的负电量 $-q$ 产生的电位 φ_2。按静电学理论，它们产生的电位分别为：

$$\varphi_1 = \frac{q}{4\pi\varepsilon r} \tag{5-18}$$

$$\varphi_2 = \frac{q}{4\pi\varepsilon(r + 1/K)} \tag{5-19}$$

所以扩散层中某一点电位(即 ζ 电位)应为：

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\varepsilon r} + \frac{q}{4\pi\varepsilon(r + 1/K)} = \frac{q}{4\pi\varepsilon r(1 + Kr)} \tag{5-20}$$

因为 Kr 值很小，故有 $1+Kr\approx1$ 所以

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\varepsilon r} \tag{5-21}$$

将方程式(5－17)代入式(5－21)得

$$\zeta = \frac{1.5\eta v}{\varepsilon E} \qquad (5-22)$$

实践证明，当 Kr 小于 0.1 时上式对球形粒子十分适用，此式也称为 Hückel（尤格尔）公式。

5.7.3 Kr 较大时的 ζ 电位

当胶体粒子半径 r 远远大于扩散层的厚度 K^{-1} 时，粒子表面可近似看作平面处理。平行于固体表面方向上的外加电场，场强度为 E。固液界面面积为 A，在距离滑动面 x，取厚度为 $\mathrm{d}x$，电荷密度为 ρ 的一液层受到的静电力为：

$$F_{电} = EA\rho\mathrm{d}x \qquad (5-23)$$

将式(5－5)代入式(5－23)得

$$F_{电} = -EA\varepsilon\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\right)\mathrm{d}x \qquad (5-24)$$

在 x 处粒子受到摩擦力为

$$F_2 = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_x \qquad (5-25)$$

在 $x+\mathrm{d}x$ 处粒子受到的摩擦力为

$$F_2' = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_{x+\mathrm{d}x} \qquad (5-26)$$

式中 v 代表粒子与周围介质之间的相对运动速度，则在距离为 x，厚度为 $\mathrm{d}x$ 液层所受到的摩擦力为

$$F_{摩} = F_2 + F'_2 = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_{x+\mathrm{d}x} - \eta A\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_x \qquad (5-27)$$

因为

$$\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_{x+\mathrm{d}x} = \left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)_x + \left(\frac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}x^2}\right)\mathrm{d}x \qquad (5-28)$$

将式(5－28)代入式(5－27)得

$$F_{摩} = \eta A\left(\frac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}x^2}\right)\mathrm{d}x \qquad (5-29)$$

在稳定状态下，即静电力与摩擦力相等时，

$$-EA\varepsilon\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)dx = \eta A\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)dx \qquad (5-30)$$

假定介质的粘度 η 和介电常数 ε 是固定数值，则方程(5—30)改写为

$$-E\frac{d}{dx}\left(\varepsilon\frac{d\psi}{dx}\right)=\frac{d}{dx}\left(\eta\frac{dv}{dx}\right) \qquad (5-31)$$

不定积分

$$-E\varepsilon\left(\frac{d\psi}{dx}\right)=\eta\left(\frac{dv}{dx}\right)+C \qquad (5-32)$$

$\frac{d\psi}{dx}$为电位梯度，$\frac{dv}{dx}$为速度梯度，C 为积分常数。在离开固体表面很远处，$\frac{dv}{dx}$及$\frac{d\psi}{dx}$均为零，故 $C=0$。有两个限制条件：①在粒子的切面上 $v=0,\psi=\zeta$，②在双电层外层，$\psi=0$，v 相当于粒子移动速度，所以

$$\eta\int_v^0 dv = -\varepsilon E\int_0^\zeta d\psi \qquad (5-33)$$

$$\eta v = E\varepsilon\zeta \qquad (5-34)$$

或

$$\zeta = \frac{\eta v}{\varepsilon E} \qquad (5-35)$$

这就是斯莫鲁霍夫斯基方程，适用于 $Kr>100$ 的情况。

［例］ 在 20℃下，在氢氧化铁溶胶的电泳试验中，两极间距离为 30cm，电压为 150V，通电 20min，溶胶界面在阴极处上升 2.4cm，已知水的介电常数为 81，粘度为 0.001kg・m⁻¹・s⁻¹，试求氢氧化铁溶胶的 ζ 电位。

［解］ 水的介电常数 $\varepsilon=\varepsilon_r\times8.854\times10^{-12}$c・N^{-1}・m^{-2}

胶粒的泳动速度 $v=24\times10^{-3}/20\times60=2.0\times10^{-5}$m/s

则 $\zeta=v\eta/\varepsilon E=\frac{2.0\times10^{-5}\times0.001\times30\times10^{-2}}{150\times81\times8.854\times10^{-12}}$

$=55.8\times10^{-3}\text{V}$

5.7.4 由电渗速度计算ζ电位

电渗是在外电场作用下，使溶液流动，固相不动的现象。而电渗速度是指液体向电场方向流动速度的最大值，用 v 表示。它也可以看成毛细管内的液体的流动线速度。由于毛细管柱的半径 r 远比 K^{-1} 值大得多，所以可以用 Kr 值较大时的斯莫鲁霍夫斯基方程来处理，得

$$\zeta=\frac{v\eta}{\varepsilon E} \tag{5-36}$$

式中　v——电渗速度，以线速度表示；

E——外加电场强度。

设 Q 为体积流量，即毛细管总面积为 A 时，单位时间流出液体的体积，得

$$v=\frac{Q}{A} \tag{5-37}$$

又根据欧姆定律和电导公式，电位差

$$V=IR=I\left(\frac{1}{L}\right)=I\left(\frac{l}{\chi A}\right) \tag{5-38}$$

又因电场强度 $E=\frac{V}{l}$，将上述关系式代入式(5－36)

$$\zeta=\frac{\eta(Q/A)}{\varepsilon(I/\chi A)}=\frac{\eta\chi Q}{\varepsilon I} \tag{5-39}$$

式中　χ——液体的电导率；

I——电流。

实验是在一定电场强度下，通过测量由于电渗作用一定时间(s)内流过毛细管的液体体积 $Q(\text{m}^3/\text{s})$，并知 ε、η 和 χ 便可算出 ζ 电位。

5.8 胶体粒子的结构

通过前面论述过的胶体的电性、模型结构，结合溶胶制备的条

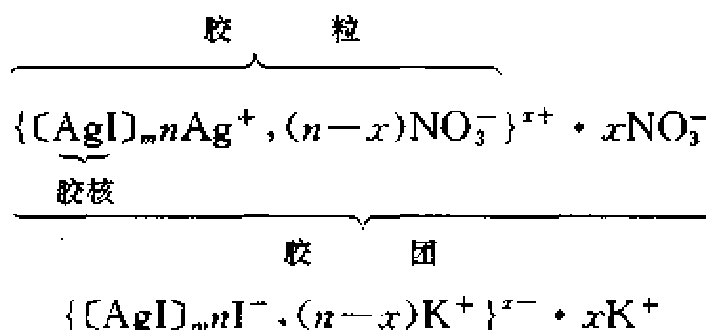
件，我们可以用示意结构图来说明胶体粒子的结构。

组成胶粒的核心部分称为胶核，它是由大量分子或原子所形成的集合体。包围着胶核的是双电层，它是由吸附层和扩散层所构成。这样总结构的名称叫做胶团，当不存在电场作用时，整个胶团是电中性，但受到电场影响，则胶核携带吸附层离子和一部分反离子向某一电极移动，这部分称为胶粒。扩散层中另一部分离子向另一电极移动。

制备溶胶的条件是，必需有稳定剂存在，它是胶体粒子结构产生双电层必需的离子，因而使胶体系统得到稳定。稳定剂中被胶核表面所吸附而使它带电的离子称为电位离子，异号离子就是反离子。至于稳定剂中哪一种离子能被吸附，可用 Fajans 规则来决定。根据这个规则，胶体粒子的电荷决定于与胶核相关的离子，也就是说与胶核组分相同的离子才能首先被吸附。

例如 AgI 溶胶，如果等浓度的 $AgNO_3$ 和 KI 作用，制备的 AgI 溶胶是不会稳定的。因为在此反应中所得到的 KNO_3 电解质，其中没有一种离子为建成 AgI 的晶体所吸附，所以 AgI 溶胶不稳定。

如 $AgNO_3$ 和 KI 中的任何一种过量，就能制成稳定的 AgI 溶胶。实验表明在 $AgNO_3$ 过量时，可制得 AgI 的正性溶胶，而 KI 过量时就得到负性溶胶。胶核由 m 个 AgI 分子所构成，在 $AgNO_3$ 过量时它的表面吸附了 Ag^+ 离子，在 KI 过量时就吸附 I^- 离子。AgI 的正溶胶团和负溶胶团的结构可用下面两个式子表示：



$$\{[AgI]_m nI^-, (n-x)K^+\}^{x-} \cdot xK^+$$

上式中的 m 表示胶核中物质的分子数，一般数目较大。n 为吸附的离子数，即电位离子数目，n 比 m 小得多。$(n-x)$ 为在吸附层中反

离子的数目，x 为扩散层中的反离子数目。这样的示意式也能表示溶胶的主要性质。m 为一个不定数目，即使同一种的溶胶也有不同大小的 m。胶核的成长最后是因吸附层的形成而终止的，这就是离子的吸附速度必须超过胶核的长大速度才能使胶团不再变化。就是说，溶胶的分散程度与稳定度都是由这些速度的对比来决定的。这种胶团的示意式还可用来说明 ζ 电位改变的关系。当受到外加电解质的影响时，可有一部分的扩散反离子进入吸附层去。这时 x 值减少，而 $(n-x)$ 值就相应地增加，ζ 电位就变小。如果 x 变为零，则吸附层中的正负离子的数目相等，此时的 ζ 电位变为零，就是溶胶达到等电状态而完全失去聚结稳定性。等电状态溶胶胶团的结构可用下式来表示



$$[AgI]_m nI^-, nK^+$$

习 题

5—1 溶胶溶液增加电解质的浓度对扩散层的厚度，ζ 电位、电荷密度 σ 及其电动性质有何影响？

5—2 画图说明，在双电层结构中的热力学电位 ψ_0，Stern 电位 ψ_δ，动电位 ζ。

5—3 电动现象直接与下列因素中哪个有关，并解释之：(1)固体表面电位 ψ_0；(2)斯特恩电位 ψ_δ；(3)电动电位 ζ；(4)表面电荷密度。

5—4 悬浮在水中的氧化硅微粒，在电位梯度为 $6.0V\cdot cm^{-1}$ 下的电泳速度为 $21.0\times10^{-4}cm\cdot s^{-1}$。计算此微粒的 ζ 电位。已知水 20℃时的介电常数 $\varepsilon=81$，$\eta=0.001Pa\cdot s$。

5—5 由电泳实验测得 Sb_2O_3 溶胶在电压为 210V，两极间距离为 38.5cm 时，通电 36 分 12 秒，引起溶胶界面向正极移动 3.2cm。已知水的介电常数 $\varepsilon=81$，$\eta=0.001Pa\cdot s$。计算此溶胶的动电位。

5—6 在 25℃下把水放入直径为 $1\times10^{-3}m$，长度为 0.1m 的毛细管中，当两端加上 200V 电压时，求水的电渗流动速率。已知玻璃—水界面的 ζ—电位为 40mV。水在 25℃下的粘度和相对介电常数分别为 8.9×10^{-4} Pa·s 和 78.5。

6 胶体的稳定与聚沉

溶胶有一个很大的特点，就是胶体系统的分散相与分散介质之间有着很大的分界面，这就使它们保持了很大的表面能。所以胶粒有自动聚集减少表面能的倾向。因此合并而成为较大粒子的过程很容易在这种溶液中发生。胶体粒子变大，分散度降低的过程，称为聚集过程。溶胶的聚集过程常从分散度降低开始，但最终都将转入沉淀，这个过程称为聚沉。

引起溶胶系统的聚集作用的因素有：电解质的作用，温度的变化，溶胶浓度的改变、光的作用及长期渗析等等。在这些因素中最重要的是电解质的作用。

6.1 溶胶因电解质的作用引起的聚沉

根据无数研究的结果，我们可以得到如下一些普遍性规律：

(1) 所有电解质，在溶胶中达到某一足够的浓度，都可以使溶胶聚集。

(2) 要使溶胶明显的聚集能够开始，电解质的浓度必须超过某一最低限值，这就是聚沉值。

(3) 能使胶体系统聚集的，是电解质中带有与胶体粒子电荷相反的一种离子，而且此离子的价数愈高，则聚沉值愈小。

(4) 加入电解质而能使粒子的 ζ 电位接近于零时，最容易发生聚沉。

(5) 聚沉的胶体，从溶胶中带走了一部分使它聚沉的离子。

溶胶在加入电解质之前，粒子的 ζ 电位大约都在 0.07V 左右，此时溶胶是完全稳定的。当加入电解质而 ζ 电位变为 ±0.03V 时，溶胶的粒子就开始发生明显的聚集，而且 ζ 电位愈接近于零则

稳定性愈小，而聚集的速度愈大。这一明显开始的聚集的 ζ 电位，我们称它为临界电位。

电解质的聚沉能力有两种表示法：

(1) 聚沉值(或临界聚沉浓度)，表 6—1 表示各种电解质对溶胶的聚沉浓度。以 mmol dm^{-3}表示。

表 6—1 电解质对溶胶聚沉浓度(mmol · dm^{-3})

As_2S_3(负电)		AgI(负电)		Al_2O_3(正电)	
LiCl	58	$LiNO_3$	165	NaCl	43.5
NaCl	51	$NaNO_3$	140	KCl	46
KCl	49.5	KNO_3	136	KNO_3	60
KNO_3	50	$RbNO_3$	126		
$CaCl_2$	0.65	$Ca(NO_3)_2$	2.40	K_2SO_4	0.30
$MgCl_2$	0.72	$Mg(NO_2)_2$	2.60	$K_2Cr_2O_7$	0.63
$MgSO_4$	0.81	$Pb(NO_3)_2$	2.43	草酸钾	0.69
$AlCl_3$	0.093	$Al(NO_3)_3$	0.067	$K_2[Fe(CN)_6]$	0.08
(½)$Al_2(SO_4)_3$	0.096	$La(NO_3)_3$	0.069		
$Al(NO_3)_3$	0.095	$Ce(NO_3)_3$	0.069		

(2) 聚沉率，即聚沉值的倒数。

在上述的规律中第三条，可称为叔采—哈迪规则。从表 6—1 可以粗略地估计出：

$$M^{+} : M^{2+} : M^{3+} = 100 : 1.6 : 0.3 = \left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6$$

括号中的分母就相当于异号离子的价数，也就是说，异号离子的价数愈高，聚沉率也愈高。

这个规则不能适用的例子很多，例如有机化合物的离子不论价数如何，都有强大的聚沉能力；重金属离子的聚沉能力也往往不能适用该规则。

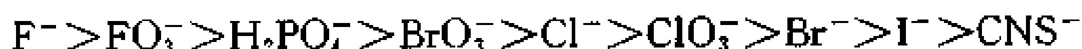
对于电解质的聚沉能力还与它们的离子水合半径有关。现加以说明。若取与同一阴离子(例如 NO_3^-)相结合的各种碱金属离子为负性溶胶的聚集剂，则它们的聚沉能力的大小可排列成下列次

序



$$Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

聚沉正性溶胶的阴离子，也可以相似地排列成另一顺序，例如：



$$F^- > FO_3^- > H_2PO_4^- > BrO_3^- > Cl^- > ClO_3^- > Br^- > I^- > CNS^-$$

上列这些顺序，称为感胶离子序。

同价离子聚沉能力的次序称为感胶离子序，与水合离子半径从小到大的次序大致相同。这可能由于水合离子半径越小越易靠近胶体粒子的缘故。至于高价离子的聚沉能力，它的价数是主要的，离子大小的影响相对地就不那么显著了。至于大的有机离子(表面活性剂)的聚沉能力，因为它与胶体粒子之间有较强范德华引力，比较容易在胶体粒子上吸附，所以与同价小离子相比，聚沉效率要高得多。

6.2 引起溶胶聚沉的其他因素

电解质的加入是引起溶胶聚沉的主要因素，但此外更有许多因素都能引起聚沉作用。

6.2.1 溶胶的相互聚沉

溶胶的胶粒，也可把它看作是一种电解质。因此，两种电性相反的溶胶相互混合时，即能发生聚沉作用，这种聚沉称为溶胶的相互聚沉。它与电解质不同的特点在于聚沉的条件比较严格。只有一种溶胶的总电荷量适合中和另一种的异号电荷总量的情况下，才能完全聚沉。如不合乎这一条件，聚沉就不能完全或根本不发生。

6.6.2 溶胶的浓度

在介绍溶胶动力性质中，我们曾提到过粒子布朗运动的作用。它使胶粒互相碰撞，碰撞的次数是与溶胶的稳定性有关。若使溶胶

的浓度加大，则碰撞次数也愈益增加，因此必将失去它所有的稳定性，而加速它的自动聚沉作用。所以溶胶浓度加大也是引起溶胶聚沉的一个因素。

6.2.3 温度的影响

温度对于水溶胶的稳定性，一般都没有显著影响，达到沸腾温度，也仍可保持着稳定状态。在升高温度时，聚集稳定性有轻微下降，可用布朗运动的增强或稳定剂的解吸附来解释。

6.2.4 非电解质的作用

非电解质对于水溶胶所表现出来的聚沉效应，可因非电解质的不同而有显著的差异。有许多能在水中形成分子分散的非电解质物质，都能引起水溶胶的聚沉，例如乙醇、丙酮、糖等等就是这类物质。不过这些物质必须达到高浓度时才有聚沉效应。

6.2.5 不规则聚沉

在溶胶中加入少量的电解质可以使溶胶聚沉，电解质浓度稍高，沉淀又重新分散而成溶胶，并使胶粒所带电荷改变符号。如果电解质浓度再高，可以使新生成的溶胶再次沉淀，这种现象称为不规则聚沉。

6.3 DLVO 理论

在 1940～1948 年由前苏联学者和荷兰学者德查金、朗道、维韦、奥弗比克建立了把表面电荷与稳定性联系起来的理论。这一理论被广泛地称为 DLVO 理论。而且它已经成了起因于表面电荷的经典胶体稳定理论的基础。这个理论认为：胶粒之间存在着互相吸引力，即范德华力，也存在着互相排斥力，即双电层重叠时的静电排斥力。这两种相反的作用力就决定了溶胶的稳定性。当粒子之间吸引力占主导时，溶胶就发生了聚沉。当静电排斥力占优势，并

能阻止粒子因碰撞而聚沉时，胶体就处于稳定状态。

6.3.1 粒子之间的范德华吸引位能 U_A

粒子间的范德华力包括下列三种：①永久偶极子与诱导偶极子间的相互作用力即德拜引力。②永久偶极子与永久偶极子之间的作用力即葛生引力。③诱导偶极子与诱导偶极子之间作用力即伦敦引力。上述三种引力全为负值，其中德拜引力最小，而伦敦引力是主要的，因为所有的分子都可以被极化，它是普遍存在的。对于两个非极性分子来说，由于不存在德拜和葛生引力，此时范德华引力就是伦敦引力。

处理胶体粒子之间吸引力时，由于胶体粒子是大量分子的聚合体。哈梅克假设，粒子之间的相互作用等于组成它们的分子相互作用的加和。另外也由于胶体粒子形状不同，所以，范德华引力位能的计算公式也各不相同。对于两个表面可看成平行板的粒子，得到单位面积上的相互作用吸引位能为

$$U_A = \frac{A}{12\pi D^2} \qquad (6-1)$$

式中 D——两极之间的距离；

A——哈梅克常数，它与胶粒的性质有关，特别是与单位体积胶粒中所含的分子与原子的数目，及极化率有关。A 的数值通常在 $10^{-20} \sim 10^{-19}$J 之间。

对于同一物质半径为 R 的两个球形的胶体粒子，它们之间的单位面积上相互作用吸引位能为：

$$U_A = -\frac{AR}{12H} \qquad (6-2)$$

式中 H——两个球形粒子之间的最短距离。

6.3.2 胶体粒子之间排斥位能 U_R

当两个胶体粒子相互靠近到它们的扩散层发生重叠时，具有相同电荷的胶体粒子之间就存在着静电性的排斥力。这种排斥力

随着扩散层重叠程度的增加而增大。它还与粒子的形状、粒子电荷数目有关。首先介绍板状粒子之间的情况。

6.3.3 两平面粒子之间的排斥力位能

当两个表面为平面的粒子，它们之间的距离为 $2d$，浸在浓度为 n_0 的电解质溶液中，固体粒子平面表面电位为 ψ_0，这时两平面产生的静电排斥力与粒子所受到外区的压力相等而达到平衡（见

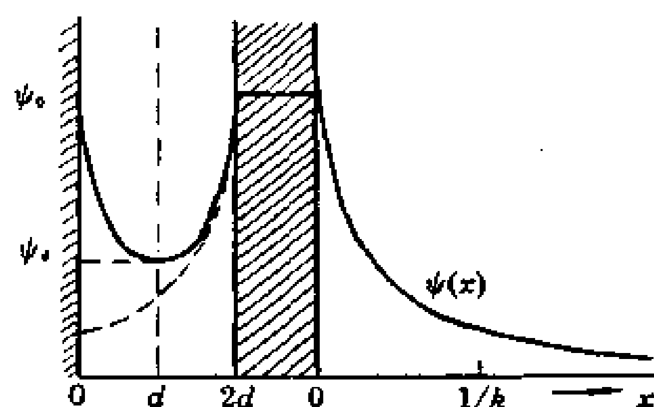


图 6－1　平行板间电位曲线分布图

图 6－1）。从图中可见，我们设想两平板在外力 p_0 推动下，慢慢地靠近，达到 $2d$ 的距离后粒子之间排斥力与外压 p_0 相等而平衡。两个粒子平面将溶液空间分为两个区域，内区和外区。当两个粒子相互靠近时外区电位不受影响，内区的电位曲线则发生加和。那么在单位体积内 x 方向的外加压力为

$$F_x = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \tag{6-3}$$

式中　p——单位面积上的力。而单位体积内静电排斥力，它等于电荷密度 ρ 与电场强度的乘积：

$$F_e = \rho \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} \tag{6-4}$$

达到平衡时：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} + \rho \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} = 0 \tag{6-5}$$

方程式(6－5)可写成

$$dp = -\rho d\psi \qquad (6-6)$$

对有相同化合价的电解质，ρ 可用式(5－3)表示。这时式(6－6)可写成：

$$dp = -Zen_0\left[\exp\left(-\frac{Ze\psi}{kT}\right)-\exp\left(\frac{Ze\psi}{kT}\right)\right]d\psi \qquad (6-7)$$

取双曲正弦函数 $\sinh = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$ 代入式(6－7)得：

$$dp = 2Zen_0\sinh\left(\frac{Ze\psi}{kT}\right)d\psi \qquad (6-8)$$

已知 $\psi=0$ 时　$p=p_0$

　$\psi=\psi_d$ 时　$p=p_d$　则积分式(6－8)得

$$F_R = p_d - p_0 = 2kTn_0\left[\cosh\left(\frac{Ze\psi_d}{kT}\right)-1\right] \qquad (6-9)$$

式中　F_R——在 $x=d$ 处的剩余压力，它是由扩散层重叠而产生单位面积上使平行板分离的力。在低电位的情况下表面电位可以用第拜－尤格尔的近似式 $\psi=\frac{4kT\nu_0}{Ze}\exp(-Kx)$ 表示，故有：

$$\psi_d = \psi_1 + \psi_2 = 2\left(\frac{4kT\nu_0}{Ze}\right)\exp(-Kd) \qquad (6-10)$$

式中

$$\nu_0 = \frac{\exp\left(\frac{Ze\psi_0}{2kT}\right)-1}{\exp\left(\frac{Ze\psi_0}{2kT}\right)+1} \qquad (6-11)$$

将式(6－10)代入式(6－9)得：

$$F_R = kTn_0[8\nu_0\exp(-Kd)]^2 = 64n_0kT\nu_0^2\exp(-2dK) \qquad (6-12)$$

位能等于力乘上在该力作用下位移的距离，故斥力位能 U_R 可写成

$$dU_R = -F_a d(2d) \qquad (6-13)$$

将式(6－12)代入式(6－13)得：

$$dU_R = -64n_0kT\nu_0^2\exp(-2dK)d(2d) \qquad (6-14)$$

当 $2d=\infty$时 $U_R=0$ 在这一边界条件下对式(6—14)积分，得

$$U_R = \frac{64n_0kT\nu_0^2}{K}\exp(-2dK) \qquad (6-15)$$

即使低电位，K^{-1}和固体平面积相比仍然是要小得多，如果 ψ_0 较高 $\nu_0\approx1$，U_R 可写成下列式子。

$$U_R = K_1n_0^{1/2}\exp[-K_2n_0^{1/2}] \qquad (6-16)$$

式中，K_1 和 K_2 是常数。右边前一个 $n_0^{1/2}$ 对斥力的影响为正，n_0 增加 U_R 也增大；而指数项中的 $n_0^{1/2}$ 的影响为负，即 n_0 增加时 U_R 减小，两个 $n_0^{1/2}$ 的影响是一正一负，必然有一个最佳电解质浓度使其斥力位能达到最大值，从而使胶体溶液达到最佳稳定状态。如果电解质浓度不足或者过量都会降低其排斥位能，从而使胶体聚沉。

6.3.4 两个球形粒子之间的排斥力位能

两个等同球状胶粒之间的距离为 H，半径为 R。两个双电层扩散部分重叠时，排斥位能 U_R，由式(6—15)得：

$$\mathrm{d}U_R = \frac{64\pi Rn_0kT\nu_0^2}{K}\exp(-KH)\mathrm{d}H \qquad (6-17)$$

将式(6—17)积分，H 从 H_0 积分到无穷，H_0 是两个球面之间最短距离。

$$U_R = \frac{64\pi Rn_0kT\nu_0^2}{K^2}\exp(-KH_0) \qquad (6-18)$$

从公式中可看出，排斥位能的大小取决于两个因素，是胶体粒子的半径 R 和双电层厚度 $1/K$。因此，若使胶体处于稳定状态必须增大胶粒的排斥位能，若增大排斥位能就必须提高胶粒的表面电位 ψ_0，另外增加双电层扩散层的厚度。这可以通过向胶体系统加入适当浓度的低价电解质来实现。

6.3.5 胶体粒子的位能曲线

两个胶体粒子之间总的位能 U_T 可用吸引位能 U_A 和排斥位能 U_R 之和来表示：

$$U_T = U_A + U_R \qquad (6-19)$$

两个胶体粒子之间总的位能和吸引位能、排斥位能对粒子之间距离变化曲线见图(6—2)。

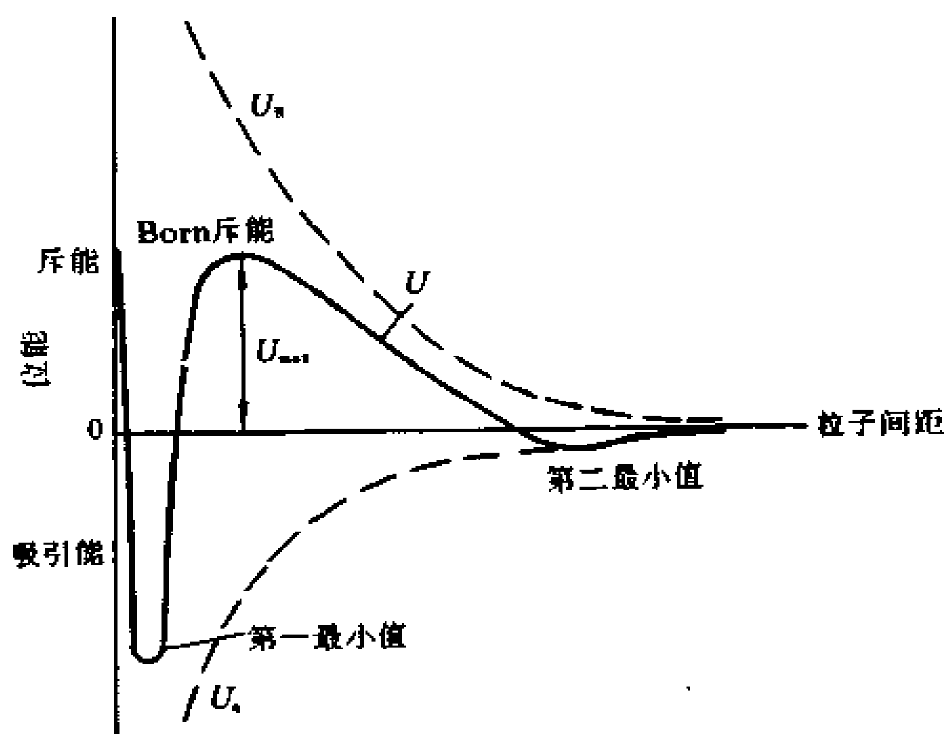


图 6—2 排斥位能、吸引位能及总位能曲线图

当两个粒子相互接近时，吸引位能 U_A 便迅速增大，而排斥位能 U_R 的变化就比较慢一些。两个粒子非常接近时，排斥位能就急剧增加，这是由于粒子中原子的电子云之间的排斥作用造成的，被称为博恩排斥位能，用 U_R^{Born} 表示。一般来说，总位能曲线要通过一个最大值，这个最大值构成了"位垒"，用 U_{max}表示。它阻止粒子之间相互吸附着。当粒子相互接近时，如果它们克服位垒 U_{max}，粒子就会强烈地吸附在一起，而位能则迅速降至第一最小值 U_{min}。位垒的高度 U_{max}越低，就有较多的粒子能够克服位垒相互粘附在一起。因此，位垒的高度是使粒子相互粘附使胶体聚沉必须克服的活化能。相反如果位垒足够高，则粒子的热运动无法克服它，因而胶体保持相对稳定。通常情况下，位垒高度超过 $15kT$(k 为玻尔兹曼常

数，T 为绝对温度）以上，则可以阻止粒子由热运动碰撞而产生聚沉。所以一个超过 $15kT$ 的位垒就足以形成高度分散的体系。但是任何一个胶体系统，粒子都有一个能量分布。因此，即使位垒 U_{max} 超过 $15kT$，也有一小部分粒子具有足够的能量去克服这种位垒而相互附着。

位垒的大小与表面电位、粒子的大小及对称性有关。较大的粒子，如片状粒子或者棒形粒子，特别容易出现第二最小值而且深度也较大。如果它的深度有几个 kT 的深度，那么就能克服布朗运动的效应而产生类似于絮凝的缔合。从理论上来说，粒子落在第二最小值发生聚沉应当是稳定的。但是，因为粒子之间距离较远，第二最小值深度不够深，吸引位能不大，外界条件稍有改变，胶粒又会重新分离。絮凝物完全可以逆转。这种聚沉称为“可逆聚沉”或“临时聚沉”。而落在第一最小值上的聚沉常称为“不可逆聚沉”或“永久聚沉”，因为它的深度较深的缘故。

位能曲线的形状表明了防止胶体系统聚沉，可采用两种方法。一种是增位垒 U_{max} 的高度。另一种是防粒子相互接近，使它们不能接近到有强大吸引力的范围。这一般通过非离子性物质吸附在粒子周围建立一个屏障就可以达到要求。

从上面介绍可知，胶体系统的总位能曲线形状，除了受到表面电位的大小，粒子的形状等因素影响以外，还受到下面三个因素的影响。

（1） 哈梅克常数 A 的影响：从吸引位能 U_A 与 A 的关系式（6—2），可以看到，吸引位能随着 A 值的增加而增加，但是总位能值减少。位垒的高度也变小。这时胶体的稳定性差，易发生聚沉。图 6—3 就是说明 A 值与 U_{max} 的关系的。A 值的大小可以通过改变分散相与分散介质的性质加以控制。

（2） 表面电位 ψ_0 值的影响：由式（6—11）中可以看出 ψ_0 与 ν_0 的关系。ψ_0 影响排斥位能，就是通过 ν_0 的大小而体现的。式（6—18）中 U_R 与 ν_0^2 成正比。所以 ψ_0 值愈大，U_T 值愈大见图 6—4。位垒高度愈大，当然胶体的稳定性愈好。

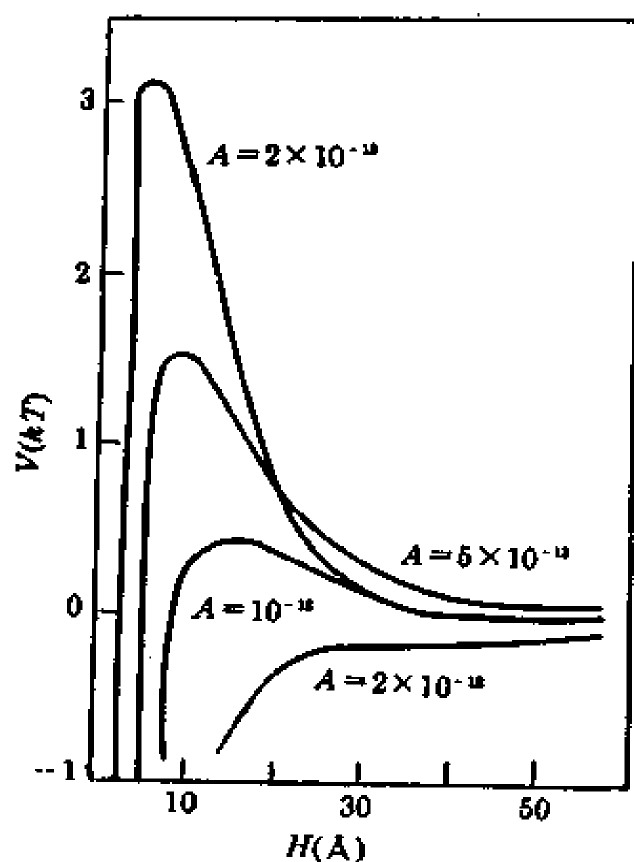


图 6－3　不同 A 的位能曲线（$K=10^{7}\text{cm}^{-1}$；$\psi_0=103\text{mV}$；$T=25℃$；面积为 400 Å^2）

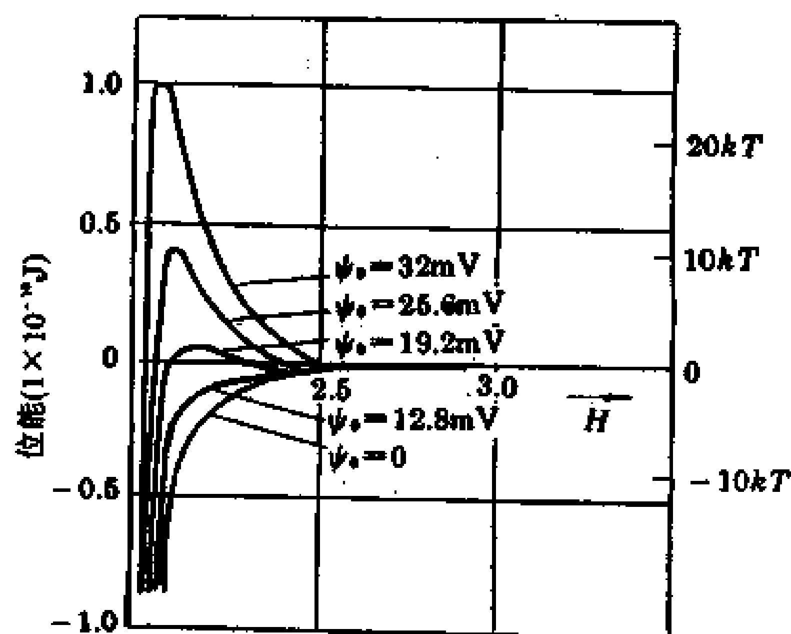


图 6－4　表面电位 ψ_0 对两球形粒子间位能的影响（$r=10^{-7}\text{m}$；$T=298\text{K}$；$A=10^{-19}\text{J}$；$s=R/a$；$K=10^{8}\text{m}^{-1}$）

(3) 电解质浓度的影响：电解质浓度除了直接影响排斥位能 U_R 之外，还通过 K 值的大小来影响 U_R。式(6－18)表明 U_R 与 K^2 成反比，式(5－7)表明 K 与电解质浓度和其化合价值成正比。所以增加电解质浓度和其价数，则 U_T 值减低，位垒高度也降低，见图 6－5。综合 K 和 n_0 对 U_R 的影响，电解质浓度对 U_T 的影响有一个最佳值。控制电解质浓度就能得到稳定的胶体。

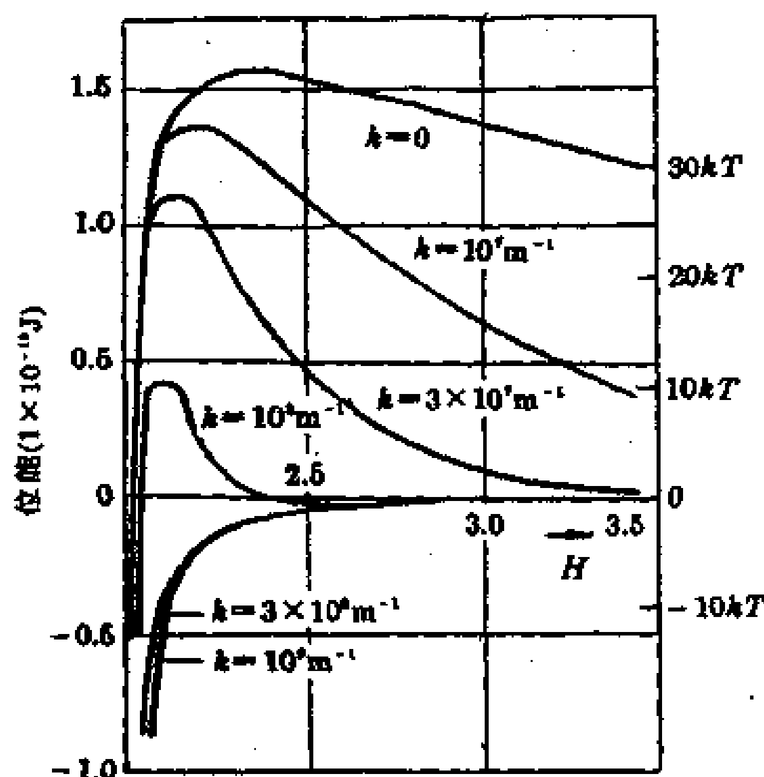


图 6－5 不同电解质浓度 K 对两球形粒子间位能的影响($r=10^{-7}$m；$T=298$K；$A=10^{-19}$J；$s=R/a$；$\psi_0=25.6$mV)

6.3.6 叔采－哈迪规则与聚沉浓度

如果能用电解质的临界聚沉值来衡量胶体溶液的稳定性具有一定现实意义。根据 DLVO 理论，粒子的热运动能量能克服位垒的高度就会相互粘附；或者位垒的高度降低到零，则胶体发生聚沉，但为了从理论上处理这个问题，我们就假定：当胶体系统发生聚沉时，位垒的高度为零。由 $U_{max}=0$，此时位能曲线恰好与横坐标交接处。

所以

$$\frac{\mathrm{d}U_T}{\mathrm{d}H}=0 \qquad (6-20)$$

假设胶粒表面可看成平面，则排斥位能可用式(6—15)计算，用 H 代替 $2d$。其吸引位能可用式(6—1)计算，则

$$U_T=U_R+U_A=\frac{64n_0kT\nu_0^2}{K}\exp(-KH)-\frac{A}{12\pi H^2} \qquad (6-21)$$

由 $U=0$，则

$$\frac{64n_0kT\nu_0^2}{K}\exp(-KH)=\frac{A}{12\pi H^2} \qquad (6-22)$$

将式(6—21)对 H 微分，得：

$$KU_R=-\frac{2U_A}{H} \qquad (6-23)$$

因此时 $U=0$，则 $U_R=-U_A$，所以上式可写成：

$$KH=2 \qquad (6-24)$$

将式(6—24)代入式(6—22)得：

$$\frac{64n_0kT\nu_0^2}{K}\exp(-2)=\frac{A}{12\pi}\frac{K^2}{4} \qquad (6-25)$$

由式(6—25)可得：

$$K^3=\frac{415.75\pi n_0kT\nu_0^2}{A} \qquad (6-26)$$

将(5—7)式应用到对称型电解质有：

$$K=\left(\frac{2\pi e^2N_AcZ^2}{\varepsilon kT}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (6-27)$$

将式(6—27)代入式(6—26)，并将 $n_0=N_A\cdot c$ 代入整理后得：

$$c_c=107.49\frac{\varepsilon^3k^5T^5\nu_0^4}{e^6A^2N_A}\cdot\frac{1}{Z^6}$$

式中，c_c 为 $U_T=0$ 时电解质浓度，即聚沉浓度。对于在其他参数不变的情况下，$c_c\propto\frac{1}{Z^6}$。如果用三种不同价数的电解质，与溶胶异号离子价数分别一价、二价和三价。用它们来聚沉同一胶体，那么三

者的聚沉浓度之比为$\left(\frac{1}{1}\right)^6:\left(\frac{1}{2}\right)^6:\left(\frac{1}{3}\right)^6$，即 100∶1.6∶0.3。这个比例与叔采—哈迪的经验规则完全一致，这就充分证明了 DLVO 理论的正确性。

习　题

6－1　用 0.08N 的 KI 和 0.01N 的 $AgNO_3$ 溶液以等体积混合做成水溶胶。试比较下述电解质对它的聚沉能力：$CaCl_2$；Na_2SO_4；$MgSO_4$。

6－2　在三个烧瓶里，各盛 20ml 氢氧化铁溶胶，分别加入 1N 的 NaCl，0.01N 的 $NaSO_4$ 和 0.001N 的 Na_3PO_4 溶液，令其聚沉，其最少需要量依次为 2.1ml、12.5ml 和 7.4ml。试计算该溶胶对上述三种电解质的聚沉值。

6－3　在 AgI 溶胶中加入电解质 $NaNO_3$，对下列哪个参数影响最小？为什么？

(a)ζ；(b)ψ_0；(c)σ；(d)δ；(e)K^{-1}。

6－4　25℃下相距 400nm 的两块平行金属板浸入浓度为 0.001M 的 1－1 型电解质溶液中，求它们之间斥力位能 U_R？已知 $\psi_0=60$mV，$\varepsilon=78.5$。

7 表面活性剂的结构及分类

7.1 表面及表面张力

以往在对一些系统的热力学研究中，往往不考虑界面或表面部分的作用。但在胶体化学及表面活性剂部分，则对表面现象及作用的研究十分重要。

将少量肥皂加入水中，水的表面张力将显著降低。那么，什么是表面张力？表面张力是如何产生的？为了便于进行本章的介绍，首先重温一下表面化学的一些有关内容。

表面化学是研究相界面上发生的现象的科学，这些现象的发生均可归因于界面层的存在。由于物质能以气、液、固三种状态存在，故它们相互可以组合成气—液、液—液、气—固、液—固及固—固界面。其中，人们通常把由气相与液相或固相组成的界面称为表面。从微观角度分析，界面层中分子的受力情况和体相内部分子的受力情况是不同的。体相内部的分子受到它周围分子的作用，从统计平均来说，这些作用力是对称的，因而所受合力为零。但是，界面层中分子所受作用力是不对称的，因而产生指向体相内部的引力。例如液体与蒸气界面上的分子所受引力，指向液体体相内部且垂直于界面。很显然，由于这种引力的存在，在宏观上液体表面存在缩成最小的趋势。通常雨滴和汞滴呈球形，就是由于液体表面存在收缩趋势的缘故。因为体积一定的几何形体中，以球体的表面积为最小，故一定质量的液体由其它形状变为球形时将伴随着表面积的缩小。

液体表面存在缩成最小的趋势，从另一个宏观角度看，等价于

表面上有一张绷紧的弹性薄膜，在这张薄膜上存在着使薄膜缩小的收缩张力。图 7－1 画出了一个球形液滴，若以任意一个圆周作为分界边缘，则上、下两部分表面将因存在缩小趋势，使得边缘两边存在沿表面切线方向且垂直边缘的收缩张力存在。人们把单位长度分界边缘上的这种收缩张力叫做表面张力，并以符号 σ 表示。若把液体做成如图 7－2 所示的液膜，为使液膜不因表面张力的作用而缩小，必须施加一个与表面张力作用方向相反且垂直作用于

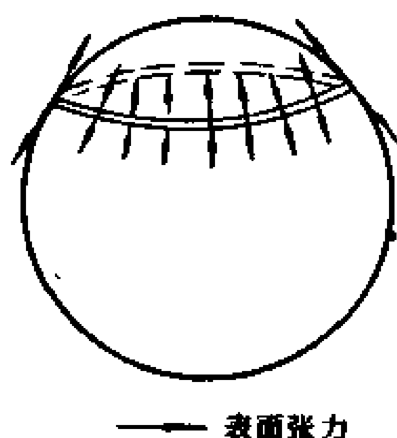


图 7－1 表面张力

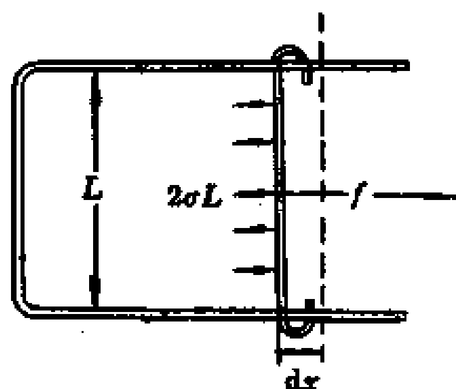


图 7－2 表面张力与表面功

分界边缘的外力 f。当达到平衡时，根据表面张力的定义，可以写出如下等式

$$f = 2\sigma L$$

若在此已达平衡的条件下，外力 f 使液膜移动 dx 的距离，则液膜表面积增加 $dA_s=2Ldx$。此时外力 f 对系统所做可逆表面功为 $dW_R' = fdx$，由于 $f=2\sigma L$ 与 $dA_s=2Ldx$，则

$$dW_R' = \sigma dA_s$$

所以

$$\sigma = \frac{dW_R'}{dA_s} \tag{7-1}$$

应该指出，液膜面积虽然增大，但其体积恒定不变，故 W_R' 是非体积功。由此可见，表面张力等于增加单位表面积时，系统必须得到的可逆表面功。

以往在关于界面层的热力学学习中，为使问题简化，曾提出过表面相的概念。在此基础上，根据热力学基本假定，可以导得表面相的热力学基本方程。以吉氏函数为例，可以写出

$$dG^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)}dT^{(\sigma)} + V^{(\sigma)}dP^{(\sigma)} + \sigma dA_s + \sum_i \mu_i^{(\sigma)} dn_i^{(\sigma)} \tag{7-2}$$

由于恒温恒压及组成恒定下 $dG = dW_{R'}$，并且 $dW_{R'} = \sigma dA_s$，因此，略掉上式中 T、p、n_j 的上标(σ)，可以得到

$$\sigma = \left(\frac{\partial G^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_j} \tag{7-3}$$

即在恒温恒压及组成恒定下(或对于纯组分系统)，表面张力等于比表面吉氏函数。

由 U、H、A、G 间的相互关系，还可以进一步得到

$$dU^{(\sigma)} = T^{(\sigma)}ds^{(\sigma)} - p^{(\sigma)}dV^{(\sigma)} + \sigma dA_s + \sum_i \mu_i^{(\sigma)} dn_i^{(\sigma)} \tag{7-4}$$

$$dH^{(\sigma)} = T^{(\sigma)}ds^{(\sigma)} + V^{(\sigma)}dp^{(\sigma)} + \sigma dA_s + \sum_i \mu_i^{(\sigma)} dn_i^{(\sigma)} \tag{7-5}$$

$$dA^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)}dT^{(\sigma)} - p^{(\sigma)}dV^{(\sigma)} + \sigma dA_s + \sum_i \mu_i^{(\sigma)} dn_i^{(\sigma)} \tag{7-6}$$

根据如上表面相的热力学基本方程，可以得到如下的关系式

$$\sigma = \left(\frac{\partial U^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial A^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{T,V,n_j}$$

这里还需指出，在吉布斯提出的表面相模型中，已人为指定表面相无厚度、无体积，但有面积、物质的量及内能、熵等热力学函数。在此条件下，如上热力学基本方程中的 $p^{(\sigma)}dV^{(\sigma)}$ 与 $V^{(\sigma)}dp^{(\sigma)}$ 项均应消失。

表面张力不但是液体的重要性质，也是表面活性剂溶液的重要性质。正像前面已提到的那样，当向水中加入少量表面活性剂

时，溶液的表面性质，例如表面张力，将发生显著变化。因此，通常可以根据表面活性剂对溶液表面张力改变的大小，评价它的表面活性大小。这对表面活性剂的选择和应用，都具有重要意义。此外，还可以根据表面活性剂溶液表面张力随浓度的变化，推算表面活性剂的表面吸附量，进而由此推测它在表面上的所处状态及在界面过程中的作用机理。

7.2 表面活性与表面活性剂

由物质在界面层中的吸附规律知道，当液体中溶有不同种类的物质时，水溶液的表面张力与浓度的关系可以归纳为如图 7－3

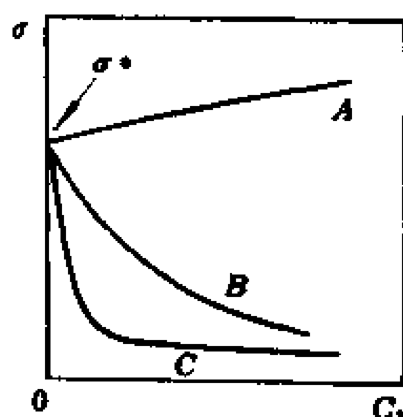


图 7－3 恒温下水溶液表面张力与浓度的关系

A 类：NaCl、Na_2SO_4、KOH、NH_4Cl

KNO_3 等无机盐类，以及蔗糖、甘露醇等多羟基有机物等

B 类：醇、醛、酸、酯等绝大部分有机化合物

C 类：肥皂、8 碳以上直链有机酸的碱金属盐、高碳直链烷基硫酸盐或磺酸盐以及苯磺酸盐

所示的 A、B 和 C 三种不同类型。其中，曲线 A 表示随着物质浓度 C_2 的增大，表面张力 σ 稍有增加，即 $(\frac{\partial\sigma}{\partial C_2})_T>0$，这就是通常所说的负吸附作用。例如蔗糖、甘露醇和无机盐类溶入水中，就出现类似

于曲线 A 的情况。曲线 B 和 C 与 A 不同，它们的 $(\frac{\partial\sigma}{\partial C_2})_T<0$，即是所谓的正吸附作用。图 7－4 是正吸附的恒温线，$\Gamma_2^{(1)}$ 是溶质的单位表面吸附量。当进一步考察图 7－3 曲线 B 和 C 时，却又发现它们有很大的不同。曲线 B 表示，随着物质浓度 C_2 的增大，表面张力的降低较为缓慢。例如当水中溶入醇、酸、醛、酯等有机物质时，就有曲线 B 代表的情况。曲线 C 表明，在稀溶液范围内，表面张力随物质浓度的增加急剧下降，并且当大于某一浓度值时，曲线斜率发生显著变化，随浓度增加表面张力下降缓慢。当将肥皂、洗衣粉、磺酸盐、油酸钠等物质溶入水中时，就有曲线 C 的情况。实践证明，C 类物质不仅在浓度很小时能显著降低溶剂的表面张力，而且能够显著增加溶剂的润湿、洗涤、乳化和起泡等表面性能，而 B 类物质却没有这些作用。随着科学技术的不断发展，人们对 C 类物质的性能进行了深入研究，迄今为止它已在洗涤、石油、农药、采矿、食品等各个方面有了成功的应用。在众多的应用中，都是基于这类物质能在界面上进行定向吸附，从而显著降低界(表)面张力。于是，人们将 C 类物质所具有的能够显著降低界(表)面张力，使界面产生润湿和反润湿、起泡和消泡、乳化和破乳等一些重要特性称为表面活性，而 C 类物质称为表面活性剂或表面活性物质。

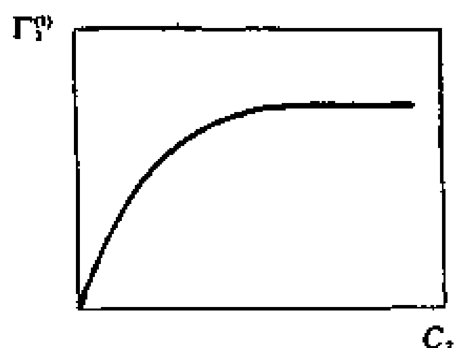


图 7－4　溶液吸附恒温线

表面活性剂分子通常是含 8 个碳原子以上的有机物质，它们的表面活性和分子结构有着密切的关系。一般来说，表面活性剂分子是由亲油基及亲水基这样两个性质完全不同的部分组成。日常使用的肥皂是脂肪酸的钠盐，其亲水基和亲油基如图 7－5 所示。肥皂分子的一部分，其结构与石油或油脂的主要成分类似，与油有亲合性，因此称这部分为亲油基。从另一方面看，这部分如同油一样，具有憎水性，所以也称之为憎水基。肥皂分子的另一部分，是容

易水化的极性原子团，它与水具有亲合性，故称为亲水基或憎油基，它是羧酸的钠盐（$-COONa$）或羧酸根（$-COO^-$）。由于表面活性剂分子的这种结构特征，使得处于水中的肥皂分子通过两种方式达到稳定状态。一种是亲水基受到水分子的吸引，亲油基受到水分子的排斥，使得亲水基留在水中，亲油基伸向空气并且形成定向排列的单分子膜，如图 7－6 所示。另一种方式是，其憎水基相互靠拢在一起，并且随着溶液中肥皂分子浓度的变化，形成各种形式的胶束结构，后面将知道，处于溶液中的表面活性剂分子具有到达稳定状态的趋势，这是表面活性剂分子具有表面活性的根本原因。

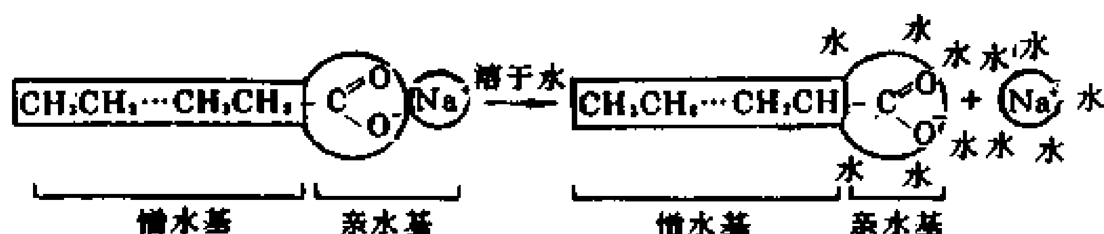


图 7－5　肥皂的亲油基与亲水基示意图

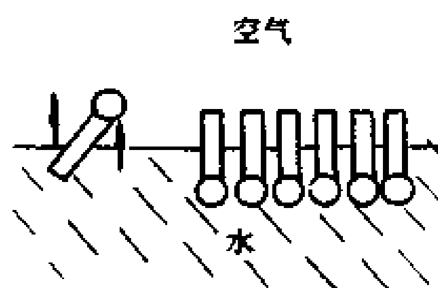


图 7－6　肥皂分子在空气　水界面上的排列示意图
═○肥皂分子

表面活性剂分子由于既含亲油基，也含亲水基，因而具有两亲性，表 7－1 是一些典型的亲水基和亲油基。但是需要注意，并非两亲性分子都是表面活性剂，例如丁酸钠虽然是两亲性分子，但不具有表面活性，因而不是表面活性剂。实践表明，性能优良的表面活性剂，其亲油部分应是 C_{10}～C_{18}的两亲分子。

因为表面活性剂的用途十分广泛，并且一种表面活性剂常常具有几种功能。故按应用将其分类是非常困难的。目前较为普遍

地认为，按照化学结构的不同进行分类，有助于将表面活性剂的性质与作用联系起来。就表面活性剂的化学结构来看，其亲油部分是由一定链长、不同结构的烃基构成，而亲水部分原子团的结构变化并不像亲油基团那样简单，而是种类繁多、形式多样，并且表面活性剂性质的不同，主要取决于亲水基团的不同，于是，一般就根据亲水基团的结构特征进行分类。首先根据表面活性剂溶于水后离解与否，分为离子型和非离子型表面活性剂，然后再根据离子型表面活性剂产生的离子所带电荷的性质，派生了阴离子型、阳离子型、两性型表面活性剂的一系列概念。现按照这样的分类方法，对各类表面活性剂介绍如下。而对一些新型的表面活性剂，将不按照亲水基团的结构进行分类，只按照亲油基的特性加以介绍。

表 7—1 表面活性剂的主要亲油基和亲水基

亲油基原子团	亲水基原子团
石蜡烃基 R—	磺酸基 $-SO_3^-$
烷基苯基 H—⬡—	硫酸酯基 $-O-SO_3^-$
烷基酚基 R—⬡—O—	氰基 —CN
脂肪酸基 $R-COO^-$	羧基 $-COO^-$
脂肪酰胺基 R—CONH—	酰胺基 $-C(=O)-NH-$
脂肪醇基 R—O—	羟基 —OH
脂肪胺基 R—NH—	铵基 $-N<$
马来酸烷基酯基 $R-OOC-CH-$ / $R-OOC-CH_2$	磷酸基 $-P(=O)(O^-)(O^-)$
烷基酮基 $R-COCH_2-$	巯基 —SH
聚氧丙烯基 $-O\!\leftarrow\! CH_2-CH(CH_3)-O\!\rightarrow_n$	卤素 —Cl、—Br 等
(R：石蜡烃链，碳原子数为 8～18)	氧乙烯基 $-CH_2-CH_2-O-$

7.3 阴离子型表面活性剂

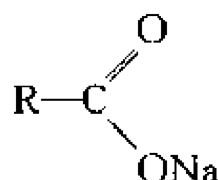
阴离子型表面活性剂在水中离解后，阴离子部分起活性作用。这类表面活性剂，又可分为盐类型和酯盐类型两类。

7.3.1 盐类型

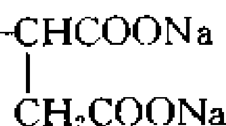
此类表面活性剂的分子，由有机酸根与金属离子组成。它主要包括羧酸盐和磺酸盐。

(1) 羧酸盐

肥皂是羧酸的钠盐，它是从天然动、植物油脂加碱皂化而成。通常所使用的肥皂是一种简单脂肪酸盐，其结构式为



。随着石油化工的发展，人们可以将石蜡进行氧化合成脂肪酸，以代替天然油脂，节省大量的食用油。此外，在工业上的特殊应用方面，还使用了多羧酸皂，例如



(R 中的碳原子数为 12 至 16)。

羧酸盐在 pH 值小于 7 的水溶液中不稳定，容易生成不溶于水的自由酸而失去活性。此外非碱金属的羧酸盐都不溶于水，一般高碳原子数的羧酸盐在盐水中不易溶解。这些都是相应皂类在应用中的局限和缺点。

(2) 磺酸盐

磺酸盐表面活性剂的种类较多，它主要包括烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、烷磺酸盐及石油磺酸盐等。

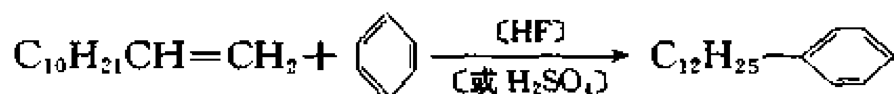
烷基苯磺酸盐即日用洗衣粉的主要成分，其结构式为



，R 中的碳原子数为 12 左右。这类表面活性剂在硬水中不生成钙、镁盐类沉淀，在酸和碱中都较稳定。因

此，它在一定程度上避免了肥皂的缺点。

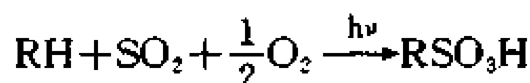
烷基苯磺酸盐的合成原料，主要来自石油，如十二烷基苯磺酸钠的合成，首先将烯烃与苯反应合成烷基苯



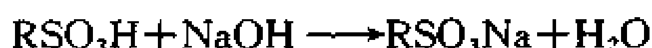
十二烷基苯再经磺化制取十二烷基苯磺酸钠。

烷基萘磺酸盐是纺织、印染、农药中常用的润湿剂，如润湿剂“拉开粉”就是二丁基萘磺酸盐。它是由萘和丁醇在浓硫酸存在下反应，然后再以碱中和而得。

烷磺酸盐是过去研究较多的一种阴离子表面活性剂，它的分子式为 RSO_3Na，此处的 R 也可代表酯。由于过去的“磺氯化”生产路线，使之生产成本高，质量和性能都受到影响，故在工业上的应用受到限制。现在它的生产已改用“磺氧化”的方法，此法不但降低了生产成本，而且大大提高了产品的质量。“磺氧化”法包括下面两个反应步骤：



$$RH+SO_2+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{h\nu} RSO_3H$$



$$RSO_3H+NaOH \longrightarrow RSO_3Na+H_2O$$

此外，琥珀酸酯磺酸钠也属烷磺酸盐表面活性剂的一种，其结构式



为 $NaO_3S—CH(CH_2—COOR)—COOR$，这里 R 的碳原子数为 4～8，其中二辛酯的化合物，既溶于水，也溶于包括烃类在内的有机溶剂，因此可将其用于干洗溶剂中。同时由于它的水溶液表面张力较低，所以也是良好的润湿剂。

石油磺酸盐是近年发展起来的表面活性剂，它不仅可以由石油直接生产出的石油磺酸制取，而且还可人工合成。其主要成分为复杂的烷基苯磺酸盐或烷基萘磺酸盐，由于它具有一些优良特性，所以，用途非常广泛。例如，因为大部分石油磺酸盐是油溶性的，故常将其用于切削油中以及作为一些农药的乳化剂、矿物浮选的起泡剂、燃料油中的分散剂等。鉴于石油磺酸盐的用途广泛，故在近

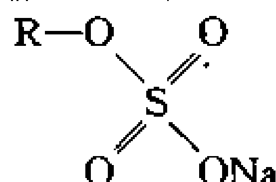
年中它的销售量剧增。

7.3.2 酯盐类型

酯盐类型表面活性分子中既有酯的结构又有盐的结构，它主要包括硫酸酯盐和磷酸酯盐。

(1) 硫酸酯盐

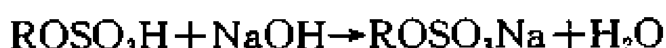
硫酸酯盐表面活性剂的分子结构式为



这类表面活性剂的典型代表为十二烷基硫酸钠。硫酸酯盐通常是用高级醇经硫酸化及碱中和等主要步骤制取。



$ROH+SO_3$(或 H_2SO_4，$H_2SO_4\cdot nSO_3$)$\rightarrow ROSO_3H$

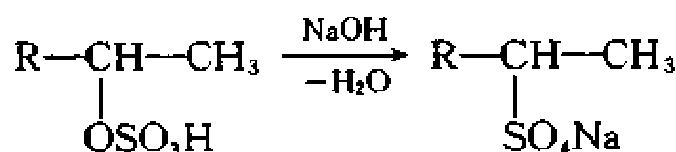


$ROSO_3H+NaOH\rightarrow ROSO_3Na+H_2O$

除此而外，还可用天然不饱和油酯及烯烃等为原料经硫酸化后合成硫酸酯盐。若原料采用石蜡裂解的 $C_8\sim C_{16}$不饱和烯烃，可得到溶解度及起泡性较好的硫酸酯盐型表面活性剂：



$R—CH=CH_2+H_2SO_4\rightarrow$

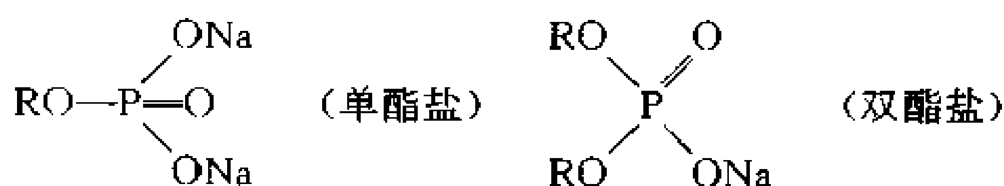


硫酸酯盐是目前生产量最多的表面活性剂之一，由于合成所用原料可以不同，故相应产品的成分及性质也不完全相同，其具体的应用也各有差异。但从总体来看，这类表面活性剂大多用作洗涤剂，少量用作起泡剂和乳化剂。

(2) 磷酸酯盐

磷酸酯盐以往应用不多，但近年来它的用量有较大的增加，作为表面活性剂，它与硫酸酯盐有许多相似之处。其合成方法较为简单，通常可先用高级混合醇和五氧化二磷作用，而后再经过水解及中和步骤得到产品。这样得到的产品是单酯盐和双酯盐的混合物，

其分子结构式如下：



磷酸酯盐有较强的抗电解质及抗硬水性能，是一种低泡活性剂，一般用于乳化剂、抗静电剂及抗蚀剂，特别在近年它作为抗静电剂有了新的发展。

从各类表面活性剂的使用情况来看，阴离子型表面活性剂由于其性质、性能和价格方面的优越性，应用最广，产量占第一位。特别是可用作合成洗涤剂和肥皂主要原料的烷基苯磺酸盐、烷基硫酸酯盐和烷基羧酸盐其用量更大。

7.4　阳离子型表面活性剂

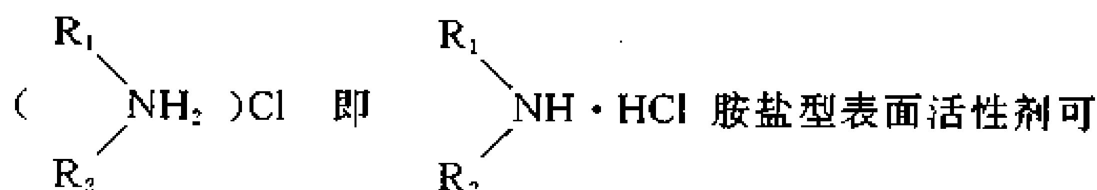
阳离子型表面活性剂绝大部分是有机胺的衍生物，它在水中离解后，其阳离子部分起活性作用。按照阳离子部分的差异，又可将这类表面活性剂分为以下四种类型。

7.4.1　胺盐型

它包括简单有机胺的盐酸盐和醋酸盐

$(RNH_3)Cl$ 即 $RNH_2 \cdot HCl$

$(RNH_3)CH_3COO$ 即 $RNH_2 \cdot CH_3COOH$



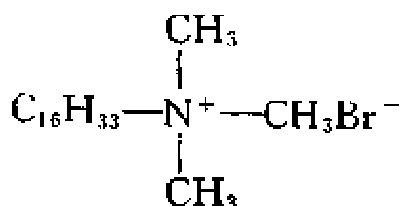
胺盐型表面活性剂可以在酸性介质中作为乳化剂、分散剂及润湿剂，也可以用作浮选剂等，但是应当注意，溶液的 pH 值大于 7 时，自由胺易析出，使表面活性剂失活。

7.4.2 季铵盐型

季铵盐可视为铵离子 NH_4^+ 的四个氢原子被四个相同或不同的烃基所取代，形成 $R_1R_2N^+R_3R_4$ 季铵离子，其中 N 为阳离子的基础。它的合成方法较为简单，主要是通过以下的季铵化反应



例如，可由季铵化反应合成十六烷基三甲基溴化铵

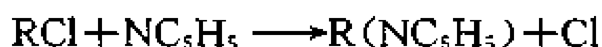


7.4.3 吡啶盐型

吡啶盐型表面活性剂，是以吡啶作为阳离子基础，也有人将它看作一类季铵盐表面活性剂。以十二烷基吡啶盐酸盐为例，它的分子结构式为



其合成方法与季铵盐基本相同，也是通过季铵化反应制得：



季铵盐和吡啶盐的表面活性不受介质 pH 值变化的影响，因此，比胺盐有更多的优越性。同时，季铵盐的水溶液有很强的杀菌能力，故常将它作为灭菌剂及消毒剂使用。

阳离子型表面活性剂除了具有表面活性及很强的杀菌能力外，还有易被固－液界面吸附的特性，由此扩大了它在一些方面的应用。例如，阳离子表面活性剂常用作矿物浮选剂，这是因为在水介质中的固－液界面带有负电性，阳离子表面活性剂的亲水基吸附于固－液界面，使固体表面亦即矿粉表面呈憎水性，并且易附着于气泡之上，而被浮选出来。

这里需要指出，阳离子型表面活性剂的水溶液通常呈酸性，故在一般情况下，不将它与阴离子表面活性剂配伍使用。

7.5 非离子型表面活性剂

非离子型表面活性剂在水中不离解，极性基即亲水基部分大多是由含氧的醚基和羟基构成，由所含的含氧基团数目决定其亲水性能。目前一般常用的非离子型表面活性剂，其亲水基主要是由聚乙二醇基即聚氧乙烯基构成或以多元醇为基础。由于此类表面活性剂在水中不离解，故它不受溶液中电解质和溶液 pH 值的影响，而且能与其它类型的表面活性剂很好地相容，达到混合使用的目的。

按照非离子型表面活性剂分子结构的不同及亲水基团的性能差异，可将其分为以下几类。

7.5.1 醚型

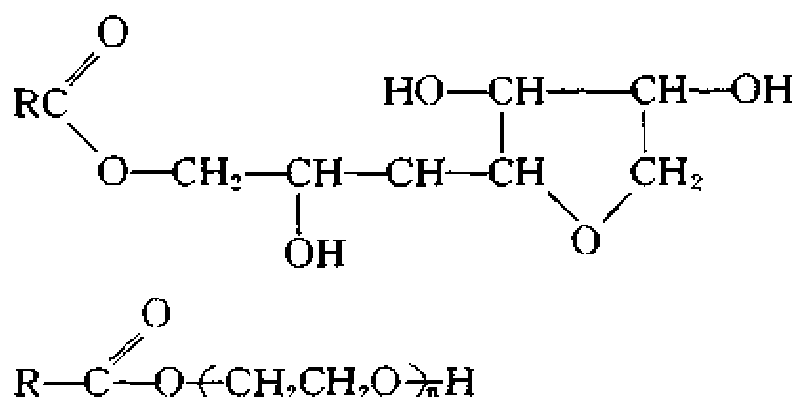
它主要包括脂肪醇聚氧乙烯醚和烷基苯酚聚氧乙烯醚等：



在前者的结构中，醇的烃基与聚氧乙烯间有比较稳定的醚键，故前者有较好的稳定性。此外，它还有较好的水溶性及润湿性能。后者的基本结构与前者相似，但 R 多为八碳及九碳的烷基。它的特点是化学性能非常稳定，甚至不受强酸、强碱及某些强氧化剂的影响。在金属电镀工艺中，常利用后者的这一特点，将其用于金属酸洗溶液中及强碱性洗涤剂中。在烷基苯酚聚氧乙烯醚的合成中，如果控制环氧乙烷的不同加入量，则可得到物理化学性质不同的加成物。但应注意，烷基苯酚聚氧乙烯醚不容易生物降解，因而毒性较大。

7.5.2 酯型

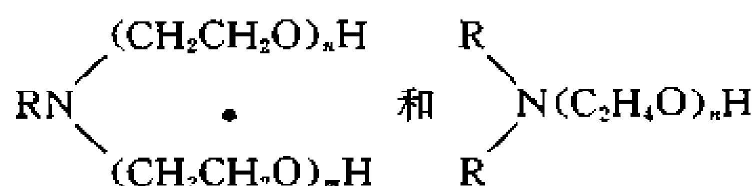
酯型非离子表面活性剂主要包括失水山梨醇脂肪酸酯和脂肪酸聚氧乙烯酯等：



具有前者结构特征的表面活性剂，主要是脂肪酸与多羟基物反应生成的酯。由于它们一般含有多个羟基，故也可称为多醇表面活性剂。如甘油酯、聚甘油酯、糖酯及失水六醇酯皆属此类。多醇表面活性剂不但有良好的表面活性，而且无毒，这十分有利于它在食品及医药工业中的应用。脂肪酸聚氧乙烯酯，像油酸酯 $C_{17}H_{33}COO(C_2H_4O)_nH$ 和硬脂酸酯 $C_{17}H_{35}COO(C_2H_4O)_nH$，是由脂肪酸和环氧乙烷经缩合反应或以脂肪酸与聚乙二醇酯化而制得。由于脂肪酸聚氧乙烯酯分子中含有酯基—COOR，它在加热的条件下，于酸性及碱性溶液中易发生水解反应，故不如醚型表面活性剂的稳定性。此外，脂肪酸聚氧乙烯酯乳化性能较好，但起泡性能差。

7.5.3 胺型

胺型非离子表面活性剂即指聚氧乙烯烷基胺类表面活性剂：

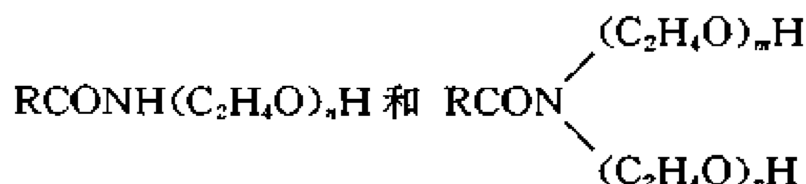


胺型表面活性剂的性能与氧乙烯基的数目 m 和 n 有关。当 m 和 n 都比较小时，它具有非离子表面活性剂不溶于水而溶于油的共性。但从另一方面看，在这类表面活性剂中具有有机胺结构，故可溶于 pH 值较低的酸性溶液，并具有非离子型和阳离子型表面活性剂对酸稳定对碱不稳定等一些特征。当 m 和 n 较大时，其非离子性增大，阳离子性减小，在碱性溶液中不再析出，此时可将其与阴离子表面活性剂混合使用。这类表面活性剂，常在人造丝工业中用作

喷丝孔的清洁剂，防止污垢的沉积。而胺型表面活性剂 $RN[(C_2H_4O)_nH]_2$ 的季铵盐 $RNCH_3[(C_2H_4O)_nH]_2^+Cl^-$ 是阳离子和非离子混合型表面活性剂，其用途更为广泛。如不但可用作抗静电剂、防蚀剂、匀染剂，而且可用作沥青及脂肪酸、脂肪胺等极性有机液体与水所成乳状液的乳化剂。

7.5.4 酰胺型

这类表面活性剂主要是聚氧乙烯烷基酰醇胺：



$$RCONH(C_2H_4O)_nH \text{ 和 } RCON\begin{matrix} \diagup (C_2H_4O)_mH \\ \diagdown (C_2H_4O)_nH \end{matrix}$$

当 $m=n=1$ 时，若 R 中的碳原子数较大，则化合物不易溶于水，当 m 和 n 的数值增大时，化合物的水溶性提高。对于 $m=n=1$ 的简单化合物，因其有较强的起泡及稳泡作用，故常用作起泡剂和稳泡剂。例如，当洗涤剂中含有少量 $C_{11}H_{23}CON(C_2H_4OH)_2$ 时，可起很好的稳泡作用。此外，它还可用作乳化剂、防锈剂等。在碱性溶液中，此类表面活性剂不易水解，有较好的稳定性。

7.5.5 聚氧烯烃整体共聚表面活性剂

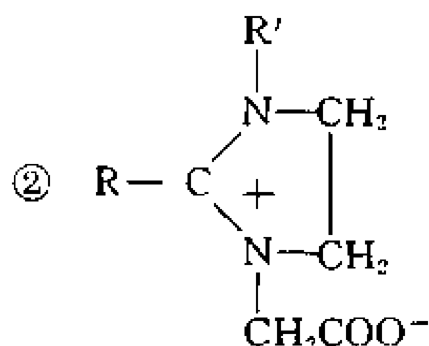
目前，对此类表面活性剂的研究及应用还比较少，但是它是一类较为新型的非离子型表面活性剂，其中比较重要的是环氧丙烷和环氧乙烷的整体共聚物，在共聚物中聚氧丙烯基和聚氧乙烯基分别是亲油部分和亲水部分。值得提及的是，共聚物的亲油、亲水部分的大小及其特性取决于聚氧丙烯和聚氧乙烯的比例及聚合方式。

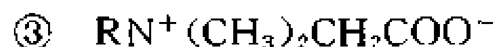
7.6 两性表面活性剂

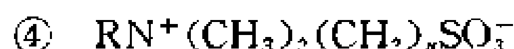
在两性表面活性剂的分子中既存在酸基也存在碱基，容易形成内盐。一般来说，其碱性基是胺基或者季铵基，而酸性基主要是

羧基和磺酸基及磷酸基。这类表面活性剂的活性部分，既有离子型又有非离子型，故称两性表面活性剂。它大致分为三类，即非离子一阴离子型、非离子一阳离子型、阴离子一阳离子型。属两性表面活性剂的典型化合物有









其中①、②、③的性质随溶液的酸性而变化。①和②类化合物，在溶液的 pH 值较低时呈阳离子性，在 pH 值较高时，呈阴离子性。③类化合物在 pH 值较低时呈阳离子性，在 pH 值较高时，由于形成内盐，呈现非离子性。④类化合物的阳离子部分为季铵离子，阴离子部分为强酸根，由于酸碱度大致相当，故形成的内盐呈中性，不受溶液 pH 值的影响。两性表面活性剂除了难溶解于有机溶剂外，在水、酸和碱及盐溶液中较易溶解，且活性作用温和，对人体毒性小。常用作杀菌剂、防腐剂、钙皂在水中的分散剂以及抗静电剂等。

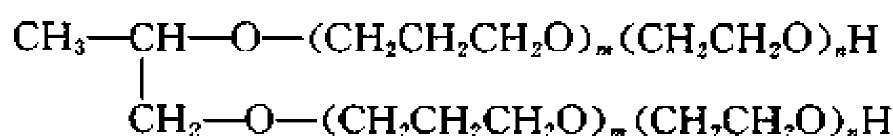
7.7 几种其他类型的表面活性剂

7.7.1 高分子型表面活性剂

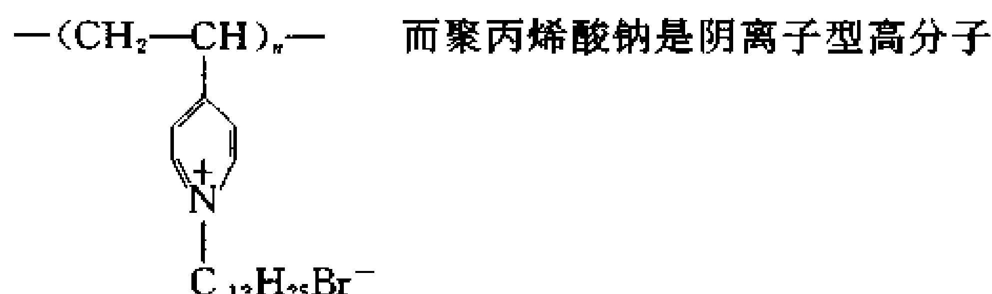
分子量在几千至数十万的高分子物质，多数都具有表面活性。例如，水溶性蛋白质、树脂等天然高分子物质，很早以前就被用作保护胶体。因此，人们通常把这类物质称为高分子型表面活性剂。若再按离子类型进行区分，还可分为阴离子型、阳离子型、两性型

及非离子型高分子表面活性剂。

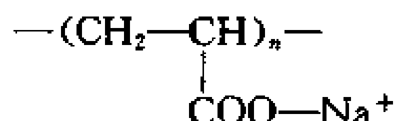
分子量为数十以至数百万的聚氧乙烯聚氧丙烯二醇醚，分子式为



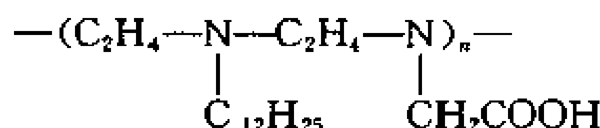
它是一种典型的非离子型高分子表面活性剂，可作为原油破乳剂。聚4－乙烯溴化十二烷基吡啶是阳离子型表面活性剂：



而聚丙烯酸钠是阴离子型高分子表面活性剂：



属于两性型的高分子表面活性剂有：



这种两性型高分子表面活性剂，具有很高的表面活性。

高分子表面活性剂一般用于悬浮体的絮凝及稳定，乳状液的稳定和破乳。此外还用于多种表面活性剂的复配。

7.7.2 氟表面活性剂

氟表面活性剂是一种具有特殊结构的表面活性物质。它的碳氢链中的氢全部被氟原子所取代。由于这种特殊结构的存在，使其具有一些新的特性。例如，其碳氟链不但憎水，而且憎油。故氟表面活性剂，不但能大大降低水的表面张力，而且也能降低碳氢化合物液体的表面张力。全氟表面活性剂，像全氟辛酸钾 CF_3

$(CF_2)_6COOK$，其化学性质极其稳定，不但能耐强酸和强碱，而且耐高温，它能使其水溶液的表面张力降至 $20mN \cdot m^{-1}$以下。

7.7.3 含硅表面活性剂

含硅表面活性剂是硅氧烷化合物，如硅油、硅树脂等。它的憎水性非常强，以至不长的硅氧烷链就使化合物具有表面活性，如



$$(CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_2CH_2—S—CH_2COOH$$

已具有较强的表面活性。一般情况下，含硅表面活性剂在溶液中的浓度为 $10^{-6}g \cdot dm^{-3}$时，水的表面张力就能降至 $20mN \cdot m^{-1}$左右，而通常的碳氢链表面活性剂水溶液的表面张力最低要在 $30mN \cdot m^{-1}$以上。因此，含硅表面活性剂有着特殊的作用和用途。

表面活性剂的品种十分繁多，实际上它们可首先分为水溶性和油溶性两大类。然而由于后者的品种和应用远不如前者多样及广泛，故以上仅按水溶性表面活性剂的亲水基团性质进行了分类，即使这样，还远没有对它们进行全面的描述。因此，在此基础上，随着表面活性剂的迅速发展，进一步研究其新规律、扩大实际应用是一项十分有意义的工作。

习　题

7—1　试述表面张力的定义及它的作用方向。

7—2　试指出下列偏导数中哪些是表面张力？

(1) $\left(\frac{\partial A^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_j}$　(2) $\left(\frac{\partial H^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{s,p,n_j}$　(3) $\left(\frac{\partial G^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_j}$

(4) $\left(\frac{\partial H^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_j}$　(5) $\left(\frac{\partial U^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_j}$　(6) $\left(\frac{\partial A^{(\sigma)}}{\partial A_s}\right)_{S,V,n_j}$

7—3　一横截面积为 $0.25m^2$ 的圆桶中盛有 25℃的纯水。今向水中加入少量某表面活性剂后，液体的表面张力为 $2.5\times10^{-1}N \cdot m^{-1}$。已知 25℃时纯水的表面张力为 $72\times10^{-3}N \cdot m^{-1}$，试计算加入表面活性剂后，仅因表面张力的改变而引起的液体表面吉氏函数的变化。

7—4　什么是表面活性剂？按照表面活性剂化学结构的不同，可将它们分为哪些类型？

7—5　试指出如下物质分别属于什么类型的表面活性剂？并分别指出它们的

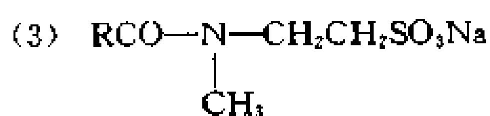
活性部分。

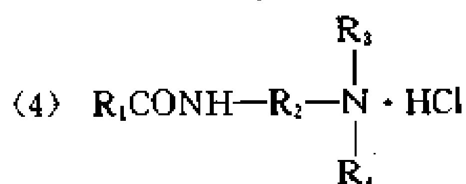


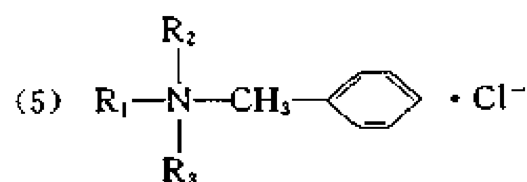
(1) $C_{17}H_{35}-COONa$



(2) $C_{12}H_{25}SO_3Na$







7－6 试举例说明，为什么一般情况下阳离子表面活性剂与阴离子表面活性剂不混合使用？

8　表面活性剂溶液

8·1　表面活性剂在溶液表面(界面)上的吸附

当表面活性剂溶于水后,按照极性相似相容规则,其亲水的极性部分将倾向于留在水中,而亲油的非极性部分将倾向于朝向液面或非极性的有机溶剂。众多的表面活性剂分子在这种倾向下,形成由体相向表面或界面的富集,而且在表面或界面上形成整齐的定向排列,此即表面活性剂在表面或界面的吸附现象。不言而喻,由于吸附现象的存在,溶液的表面不再是原来纯水的表面,而是含有碳氢化合物亲油基的表面。实验表明,表面活性剂分子在溶液表面的定向吸附导致了溶液表面张力的下降。图8－1是一典型的表面张力-浓度对数关系图

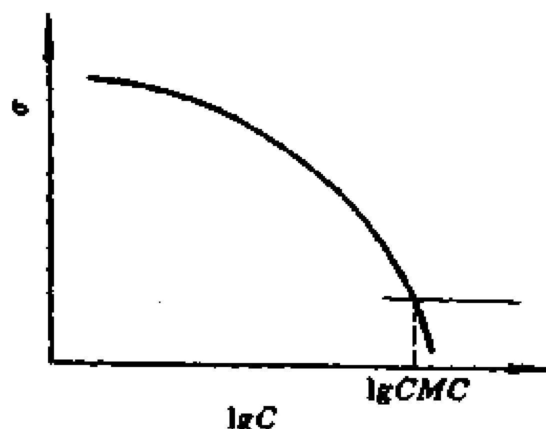


图8－1　表面活性剂水溶液的σ－lgC曲线

由图可见,随着表面活性剂溶液浓度的增大,溶液表面张力有一个突变,形成曲线的转折,CMC是转折点浓度。此后,溶液的表面张力将不再随浓度增大而变化,这个转折点浓度称为临界胶束浓度。

根据吉布斯表面相模型和表面相的热力学,在溶液浓度小于

CMC 的范围，可以得到表达单位表面吸附量、浓度、温度与表面张力之间普遍关系的吉布斯 吸附等温式

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{a_2}{\nu RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2}\right)_T \qquad (8-1)$$

其中 a_2 是溶液体相中溶质的活度，ν 为表面活性剂分子在溶液中离解的离子数，对稀溶液而言，溶质的活度系数等于 1，故式(8－1)变为

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{C_2}{\nu RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C_2}\right)_T \qquad (8-2)$$

应用吉布斯吸附等温式，可以得到 $\Gamma-C$ 曲线，并且能借此求得单位表面吸附量的极限值 Γ_∞，进而求得每个吸附分子所占的面积 S_∞

$$S_\infty = 1/(\Gamma_\infty N_A) \qquad (8-3)$$

由之可以获得表面活性剂分子在表面的定向排列情况及其它一些信息。

表面活性优良的表面活性剂，应该在溶液浓度较稀时便能达到吸附的饱和状态，或者说在溶液浓度很稀时，溶液便有最低的表面张力。因此，通常我们可以根据溶液达最低表面张力时的浓度大小，或者说根据表面活性剂的临界胶束浓度大小，来衡量表面活性剂的表面活性。

8.2 表面活性剂对溶液性质的影响

在图 8－1 中，当表面活性剂浓度达到临界胶束浓度，曲线产生突变，表面张力几乎不随浓度而变化。于是，我们便产生了这样的问题，溶液表面性质的突变，与表面活性剂在溶液中的所处状态有什么关系？此时溶液体相性质的变化如何？

图 8－2 是实验测定的十二烷基硫酸钠溶液的一系列物理化学性质随浓度变化的曲线，其中，表面张力随浓度变化的虚曲线是因为使用了纯度不高的十二烷基硫酸钠试剂所致。可见，溶液的一

系列物理化学性质随浓度的变化都有一个突变，而且突变都发生

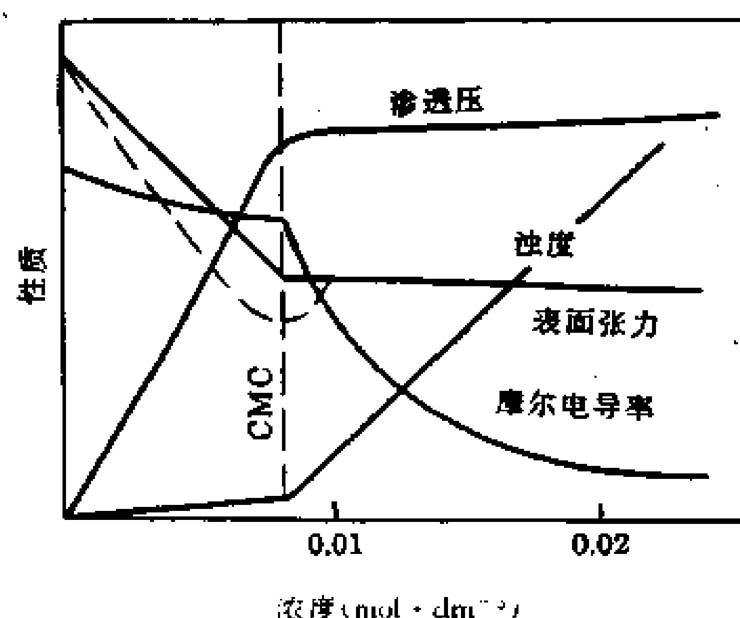


图 8－2 十二烷基硫酸钠溶液的物理化学性质

在与临界胶束浓度偏差不大的浓度范围。实验表明，这一规律同样存在于其它表面活性剂的溶液中。

十二烷基硫酸钠是离子型表面活性剂，在浓度极稀的溶液中离解为钠离子和十二烷基硫酸根离子，这正如氯化钠在水中离解为钠离子和氯离子一样。故在此浓度范围内，表面活性剂溶液的摩尔电导率变化和强电解质溶液一样，但是当表面活性剂溶液的浓度达到临界胶束浓度后，其摩尔电导率随浓度的变化，却与无机盐的强电解质显著不同。

由图 8－2 还可以看到，当达临界胶束浓度后，再增加表面活性剂溶液的浓度，溶液的渗透压亦不会明显升高，这表明离子的数目不随浓度增大而增加。这是因为，当表面活性剂的浓度增大时，这种具有憎水和亲水基团的活性分子将会被吸附至溶液表面，并在表面形成定向排列，从而降低了表面张力。当溶液浓度达到临界胶束浓度时，表面将由一层表面活性剂分子所覆盖，单位表面吸附量达到了最大值 Γ_∞，即使再增大浓度，表面上的表面活性剂分子也不能增多，因此表面张力也不会再降低。实际上再向溶液加入表面活性剂的结果，导致了表面活性剂分子憎水基团的互相缔合而

形成胶束。这样临界胶束浓度、表面张力和渗透压都将发生突变。实验表明，所有类型的表面活性剂溶液的依数性随浓度的变化规律，均与十二烷基硫酸钠的变化规律相似。

由于环境温度对表面活性剂的临界胶束浓度影响十分显著，使得离子型表面活性剂的溶度随温度的变化表现出特殊的现象。图 8—3 表明了一些烷基季铵盐的溶度与温度的关系。从图中可以

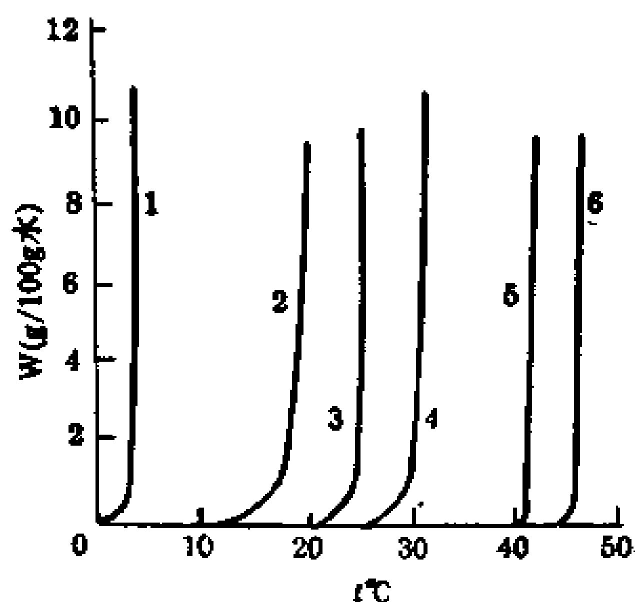


图 8—3 一些烷基(C_n)季铵盐的溶度－温度关系

1. $C_{12}PyBr$； 2. $C_{16}PyCl$； 3. $C_{16}NMe_3Br$

4. $C_{14}PyBr$； 5. $C_{16}PyI$； 6. $C_{14}PyI$

(在 $0.01mol \cdot dm^{-3}NH_4OH$ 中)，(Py—吡啶，Me—甲基)。

看到，在较低的温度范围，溶度随温度升高变化不大。当达一定温度时，溶液迅速增大，存在明显的突变点。很显然，此时表面活性剂的溶度不像一般的无机盐那样随温度升高而逐渐连续上升。同时，由实验也可以发现，属于同系物的表面活性剂，其碳原子数愈多，溶度转折点对应的温度愈高，碳原子数愈多，它的溶度值将愈低。

非离子型表面活性剂溶度随温度的变化与离子型表面活性剂不同。一个透明的非离子型表面活性剂溶液，当将它加热到一定温度时，溶液会突然变得浑浊，这一温度称为该非离子型表面活性剂溶液的浊点。此现象表明，温度升高，非离子型表面活性剂的溶度反而下降。这是因为非离子型表面活性剂的亲水性强弱和所含羟

基和醚键的多少有关。故在其憎水基上加成的环氧乙烷分子愈多，醚键也愈多。在水溶液中，由于聚氧乙烯基团的构型，有利于氧原子和水分子通过氢键形成一种不稳定的结合，所以含醚键愈多的非离子型表面活性剂愈易溶于水。但是，温度升高时，由于导致水分子从不稳定结合的脱离，使得表面活性剂的亲水性减弱，溶度变小，甚至出现浊点。由此可见，非离子型表面活性剂，在浊点以下溶于水，在浊点以上不溶于水。

表面活性剂水溶液除了上述一系列性质外，另一个重要性质就是它的增溶作用(有关增溶作用的进一步介绍将在后面进行)。即当表面活性剂溶液浓度不太高时，能够溶解一些不溶或者难溶于水的有机物质，而且溶解有机物的能力随着溶液浓度的增大而增大。正像表面活性剂溶液的其它性质随浓度变化的规律一样，当浓度大于某值时，增溶作用发生突变。实验结果表明，表面活性剂同系物溶液其增溶作用是不同的，亲油基的碳氢链愈长，它的增溶作用亦愈显著。这里要特别指出，增溶作用既不同于溶解作用，也不同于乳化作用，它具有自身的一些特点。

由如上介绍可以看到，溶液的性质与溶液的浓度有关，应该注意的是，在溶液性质随浓度的变化中，都存在一突变点，且突变点的浓度与 $\sigma-\lg C$ 曲线中突变点浓度 CMC 基本一致。这个结果说明，表面活性剂溶液所表现出的宏观现象，是与表面活性剂在溶液中的所处状态密切相关。

8.3 胶束与临界胶束浓度

前已论述，表面活性剂溶液的表面张力和溶液体相性质随浓度的变化有一定的规律，那么这一实验事实究竟和表面活性剂分子在溶液中的所处状态有什么联系?事实上，当向纯水中加入少许表面活性剂后，一部分将富集到界面，表面张力随之降低，而溶液中的表面活性剂分子在浓度极稀时将呈现单体状态。若继续提高表面活性剂溶液的浓度，界面层将富集更多的表面活性剂分子，直

至它完全被定向排列的表面活性剂分子所覆盖。表面张力由显著的近乎直线下降突变为几乎不随浓度变化。与此相对应，随着溶液浓度的提高，无论是离子型的还是非离子型的表面活性剂分子，都将由几个、几十甚至数百个缔合起来形成胶束。图 8－4 是不同浓度的溶液中表面活性剂分子的状态示意图。在这里，表面活性剂溶液开始形成胶束的浓度，就是我们已介绍过的临界胶束浓度 *CMC*。

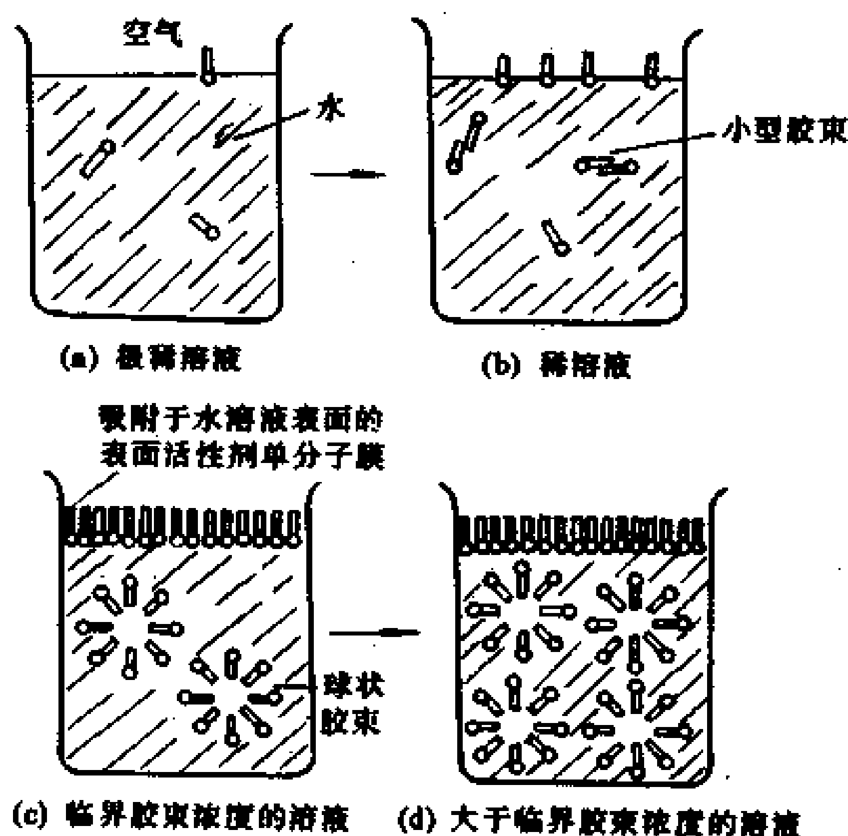


图 8－4　不同浓度溶液中表面活性剂分子的状态

从能量的角度进行分析，当溶液浓度达到临界胶束浓度后，水中的表面活性剂分子可以取两种方式达到稳定状态。一种是亲水基在水中，亲油基与空气接触，即在表面形成定向排列的单分子膜。另一种则是处于溶液中的表面活性剂分子，其憎水基团相互缔合起来，而亲水基团与水接触，在溶液中形成胶束结构。很显然，表面活性剂分子处于这样的状态，将使界面能降至最低。由于表面活性剂溶液的许多物理化学性质均与胶束的形成和结构有关，因此，对胶束微观结构的进一步了解是非常必要的。

以前的研究者曾经提出过几种不同的胶束微观模型，并分别在一定程度上解释了表面活性剂溶液表现出的一些宏观性质。其中最有代表性的是哈特利、麦克白及德拜胶束结构模型。图8－5是各种形式的胶束结构示意图。早在30年代，哈特利就提出了胶束的球状结构模型。这个模型的要点是表面活性剂分子的碳氢链

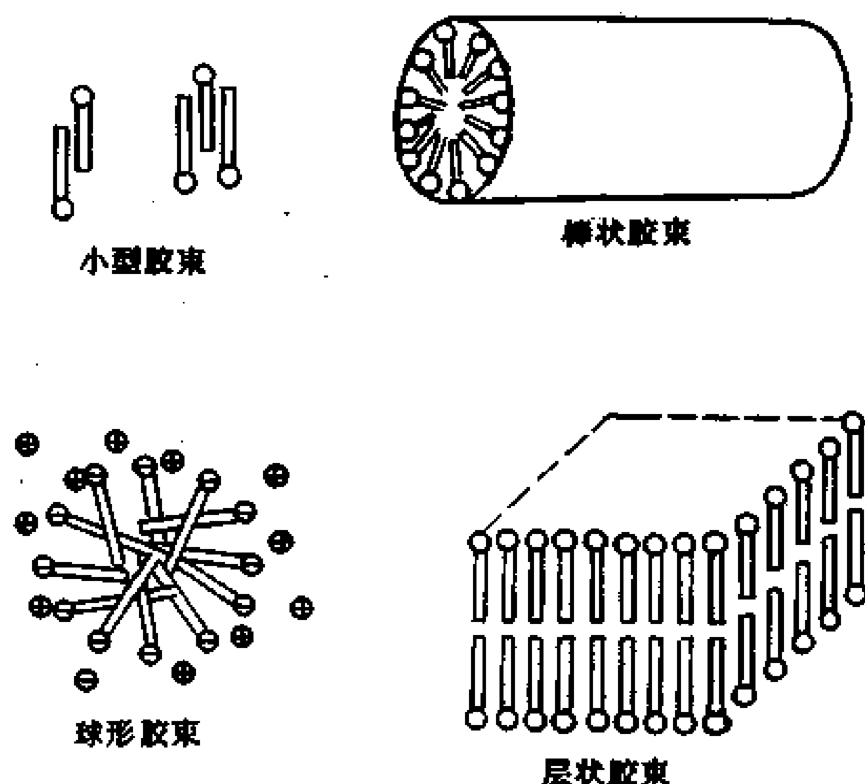


图8－5　各种形式的胶束示意图

朝向球心，而极性基团构成球面，胶束的表面性质决定于极性基团的特性。根据X－射线衍射实验，在高于临界胶束浓度的一定浓度范围，球形结构是存在的。实验结果还表明，临界胶束浓度*CMC*主要取决于非极性基团的性质，亲水基团的影响很小。于是，有人把这一实验规律视为形成球形胶束的条件之一。其理由是球形胶束的形成是表面活性剂分子的憎水基团相互缔合的结果。此外，在十二烷基硫酸钠溶液中加入微溶于水的甲基橙，得到深红色溶液，这说明球形胶束内部是液体状态，因为若是固体状态，将不会有这种现象。但是，胶束球形结构模型本身尚有一些不明确之处，例如，为什么极性基可以有序地排列成胶束表面，而内部却是无序的。再

则，如何解释已有实验证实，当溶液达到一定浓度时胶束的结构是不对称的。

在表面活性剂溶液浓度较高时，德拜归纳了光散射实验的结果，提出了棒状胶束的结构模型。这个模型的要点在于，表面活性剂分子的憎水基团仍朝向内部，亲水基团构成表面。随着浓度的增大，胶束的形状由球形逐渐演变成为棒状，并且逐渐加长。

当进一步增大表面活性剂溶液浓度时，可以形成层状胶束，麦克白曾就此提出胶束的层状结构模型。根据这个模型，胶束包括两层表面活性剂分子。在水溶液中，每层分子的极性基朝外，非极性基整齐地定向排列，并且两层分子的非极性基的朝向是相对的。这里需要指出，正像其它胶束模型一样，虽然麦克白的层状模型是以X—射线衍射实验结果为依据，但模型本身同样存在一些缺陷。

表 8—1 离子型表面活性剂在水溶液中的胶束大小

表面活性剂	介 质	胶束分子量	聚集数	测定方法
R_8SO_4Na	H_2O	4600	20	光散射
$R_{10}SO_4Na$	H_2O	13000	50	光散射
$R_{12}SO_4Na$	H_2O	17800	62	光散射
$R_{12}SO_4Na$	0.02M，NaCl	19000	66	光散射
$R_{12}SO_4Na$	0.02M，NaCl	29500	101	光散射
$R_{12}SO_4Na$	H_2O	23200	80	电泳淌度
$R_{10}N(CH_3)_3Br$	H_2O	10200	36.4	光散射
$R_{12}N(CH_3)_3Br$	H_2O	15400	50	光散射
$R_{12}NH_3Cl$	H_2O	12300	55.5	光散射
$R_{12}NH_3Cl$	0.0157M，NaCl	20500	92	光散射
R_9COONa	0.013M，NaBr	740	38	光散射
$R_{11}COOK$	H_2O	11900	50	光散射
$R_{11}COOK$	1.6M，KBr	(90000)	360	扩散—粘度
	0.1M，K_2CO_3	27000	110	扩散—粘度
$R_{11}COONa$	0.013M，KBr	12400	56	光散射
$R_{15}COONa$	0.013M，KBr	47300	170	光散射
二丁基苯磺酸钠	H_2O	66600	170	光散射

表面活性剂分子在溶液中的所处状态是复杂的，但通过以上胶束结构模型的介绍，可以看到，胶束的形状是随浓度而变化的。

对于离子型表面活性剂溶液，若浓度超过临界胶束浓度，则形成大型胶束，其聚集数可由几十到数千，胶束的分子量可由几千到数十万。表8—1列出了一些离子型表面活性剂在水溶液中的胶束大小。有关其它表面活性剂胶束的大小，文献中也汇集了一些数据可供参考。

8.4 胶束形成的热力学分析

表面活性剂溶液的浓度超过 *CMC* 时，溶液中存在着表面活性剂的离子和分子单体与其胶束间的缔合平衡。在本节中，将从平衡的概念出发，运用热力学方法，对胶束的形成作一简单的热力学分析。有关胶束形成的热力学，目前有相分离和质量作用定律两种胶束理论处理模型。鉴于当今对相分离处理模型的认识尚没有完全一致，故这里仅就质量作用定律模型进行分析。

在这个模型中，将胶束的形成视为一种简单的离子或分子缔合过程，溶液中存在着缔合平衡，以阴离子型表面活性剂为例，根据形成胶束是简单缔合的假设，其缔合平衡可用下式表示



$$nA^- + (n-z)C^+ \rightleftharpoons A_n^{z-} \qquad (8-4)$$

式中：A^-是阴离子表面活性剂A形成的阴离子，C^+代表反离子，A_n^{z-}是由 n 个阴离子 A^-和$(n-z)$个牢固结合的反离子C^+形成的胶束，z 为它所带的电荷数。应用质量作用定律，可以直接写出如下的缔合平衡常数

$$K_n' = \frac{F[A_n^{z-}]}{[A^-]^n[C^+]^{(n-z)}} \qquad (8-5)$$

于是，由1molA^-形成胶束的标准吉氏函数变化为

$$\Delta G_m^{(\ominus)} = -\frac{RT}{n}\ln\frac{F[A_n^{-z}]}{[A^-]^n[C^+]^{(n-Z)}} \qquad (8-6)$$

式中，$F=\gamma_{A_n}/\gamma_A^n \cdot \gamma_c^{(n-z)}$，这里 γ 是相应物质在溶液中的活度系数。由于 γ 与物质的浓度有关，故 F 亦与平衡系统中各物质的浓度有关。若溶液的浓度很小，则 F 可视为常数。当胶束聚集数 n 较

大、未加电解质并采用 CMC 的数据时；由式(8－6)容易得知，在如此低的浓度下，式中$\frac{1}{n}\ln F[A_n^{z-}]$项很小，可以略去不计。且在此情况下

$$[C^+] \approx [A^-] = CMC$$

这样，式(8－6)又可写成如下形式：

$$\Delta G_m^{(\ominus)} = (2 - \frac{z}{n})RT\ln CMC \qquad (8-7)$$

如果所有的 n 个反离子都结合在胶束上，则 $z=0$，式(8－7)变成

$$\Delta G_m^{(\ominus)} = 2RT\ln CMC \qquad (8-8)$$

若没有反离子与胶束结合，则 $z=n$，此时式(8－7)又成为

$$\Delta G_m^{(\ominus)} = RT\ln CMC \qquad (8-9)$$

当非离子型表面活性剂形成胶束时，同样可以根据质量作用定律模型，对胶束的形成进行热力学处理。若以 N 表示溶液中的表面活性剂单体分子，M 为由单体 N 形成的胶束，则溶液中存在着如下的缔合平衡



$$n\mathrm{N} \rightleftharpoons \mathrm{M}$$

采用与上面类似的推导方法可得

$$\begin{aligned}\Delta G^{(\ominus)} &= -\frac{RT}{n}\ln K_n \\ &= -\frac{RT}{n}\ln\frac{[\mathrm{M}]}{[\mathrm{N}]^n} \\ &= RT\ln[\mathrm{N}] - \frac{RT}{n}\ln[\mathrm{M}] \qquad (8-10)\end{aligned}$$

当 n 较大时，在 CMC 附近，式(8－10)的后项可略，$[\mathrm{N}] \approx CMC$，故

$$\Delta G_m^{(\ominus)} = RT\ln CMC \qquad (8-11)$$

可见，式(8－11)与式(8－9)的形式完全相同。

上面已经指出，式(8－6)中的 $\Delta G_m^{(\ominus)}$ 为 1molA^-变成$\frac{1}{n}$mol A_n^{z-} 的标准吉氏函数变化。因此，若考虑一个分子 A^-变成$\frac{1}{n}$分子

A_n^{Z-} 的标准吉氏函数变化 $\Delta G^{(\ominus)}$，并注意到 $R=N_Ak$，则式(8-7)、(8-8)、(8-9)可分别变为如下形式

$$\Delta G^{(\ominus)}/kT = (2-\frac{z}{n})\ln CMC \qquad (8-12)$$

$$\Delta G^{(\ominus)}/kT = 2\ln CMC \qquad (8-13)$$

$$\Delta G^{(\ominus)}/kT = \ln CMC \qquad (8-14)$$

由式(8-7)的导出过程可以看出，其中曾进行了一些近似或简化，故该式及由它派生的等式都带近似性。此外，$\Delta G_m^{(\ominus)}$ 或 $\Delta G^{(\ominus)}$ 的数值，取决于参加缔合的各物质活度标准状态的选取方法。为了便于比较各物质在标准状态下形成胶束的难易，我们均取它们的虚拟纯物质作为活度标准状态(即取第二类活度标准状态)。这样，在稀溶液中，各物质的活度系数都等于1。于是，式(8-7)至式(8-14)中的 CMC 自然就应以摩尔分数直接代入。

菲利普斯曾于1955年在题为《胶束形成的能量》的论文中，提出了如下较为精确的计算胶束形成 $\Delta G^{(\ominus)}$ 的公式

$$\Delta G^{(\ominus)}/kT = \frac{\ln 3+2\ln n}{n} + \frac{n-1}{n}\ln CMC + \frac{n-p}{n}\ln(x+CMC) \qquad (8-15)$$

式中，x 为加入的盐类物质的浓度(摩尔分数)。在不加盐时，式(8-15)成为

$$\Delta G^{(\ominus)}/kT = \frac{\ln 3+2\ln n}{n} + \frac{2n-p-1}{n}\ln CMC \qquad (8-16)$$

上面两式中的 p 为胶束上的有效电荷数，在通常的计算中，可用胶束上的电荷数 z 代替 p。

若聚集数 n 很大，则式(8-16)简化成

$$\Delta G^{(\ominus)}/kT = (2-\frac{p}{N})\ln CMC \qquad (8-17)$$

可见，式(8-17)与式(8-12)的形式完全相同。

聚集数 n 的确定可以采用不同的方法。如，可用光散射法首先

测定胶束的"分子量",进而确定聚集数;也可以采用渗透压法、渗透平衡法及超离心法等进行测定。至于胶束上的电荷数 z,可以采用光散射、电泳、渗透和依数性方法进行测定。有了胶束溶液的 n 和 z 值后,便可进行 $\Delta G^{(\ominus)}$ 的计算。表 8－2 中 $\Delta G^{(\ominus)}/kT$ 数据是用式(8－15)和式(8－16)的计算结果。计算时 x 和 CMC 均以摩尔分数代入。

由表 8－2 可以看到,各种表面活性剂在任何温度下形成胶束的 $\Delta G^{(\ominus)}$ 均为负值。这说明当参加缔合的各物质处于标准状态时,均能够形成胶束。而由式(8－15)和式(8－16)可进一步看出,CMC 愈小,$\Delta G^{(\ominus)}$ 值愈负,形成胶束愈容易。

表 8－2 几种表面活性剂在加盐和不加盐时的 CMC、聚集数 n、有效电离分数 z/n 和胶束形成吉氏函数变化 $\Delta G^{(\ominus)}/kT$

表面活性剂	介质	$\frac{CMC}{mol \cdot dm^{-3}}$	n	z/n	$\frac{-\Delta G^{(\ominus)}}{kT}$	$\frac{-\Delta G^{(\ominus)}}{kT}$ 的平均值
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	水	0.0081	80	0.18	15.8	15.9
	0.02mol·dm^{-3}NaCl	0.00382	94	0.14	16.0	
	0.03mol·dm^{-3}NaCl	0.00309	100	0.13	16.2	
	0.10mol·dm^{-3}NaCl	0.00139	112	0.12	15.9	
	0.20mol·dm^{-3}NaCl	0.00083	118	0.14	15.8	
	0.40mol·dm^{-3}NaCl	0.00052	126	0.13	15.7	
$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$	水	0.0131	56	0.14	15.2	15.1
	0.0157mol·dm^{-3}NaCl	0.0104	93	0.13	15.1	
	0.0237mol·dm^{-3}NaCl	0.00925	101	0.12	15.0	
	0.0460mol·dm^{-3}NaCl	0.00723	142	0.09	15.2	
$C_{10}H_{21}(CH_3)_3N \cdot Br$	水	0.0680	36	0.25	11.3	11.3
	0.013mol·dm^{-3}NaCl	0.0634	38	0.26	11.3	
$C_{12}H_{25}(CH_3)_3N \cdot Br$	水	0.0153	50	0.21	14.3	14.5
	0.013mol·dm^{-3}NaCl	0.0107	56	0.17	14.6	
$C_{14}H_{29}(CH_3)_3N \cdot Br$	水	0.00302	75	0.14	17.9	17.6
	0.013mol·dm^{-3}NaCl	0.00180	96	0.13	17.3	

当对式(8－7)作进一步热力学处理时，可以得到在 CMC 形成胶束的标准焓变 $\Delta H_m^{(\ominus)}$ 及标准熵变 $\Delta S_m^{(\ominus)}$ 与 CMC 的关系式

$$\Delta H_m^{(\ominus)} = -\left(2 - \frac{z}{n}\right)RT^2\left(\frac{\partial \ln CMC}{\partial T}\right)_p \qquad (8-18)$$

$$\Delta S_m^{(\ominus)} = -\left(2 - \frac{z}{n}\right)R\left[\ln CMC + T\left(\frac{\partial \ln CMC}{\partial T}\right)_p\right] \qquad (8-19)$$

计算结果表明，大多数胶束形成过程是放热的，即 $\Delta H^{(\ominus)}<0$，但在较低温度下却有 $\Delta H^{(\ominus)}>0$。由上面 $\Delta G^{(\ominus)}$ 的计算已经知道，在任何温度下 $\Delta G^{(\ominus)}$ 均为负值。于是，根据热力学关系式 $\Delta G^{(\ominus)}=\Delta H^{(\ominus)}-T\Delta S^{(\ominus)}$ 可知，当 $\Delta H^{(\ominus)}>0$ 时，$\Delta S^{(\ominus)}$ 必须要为正值。这就是说，在标准状态下形成胶束完全由熵变决定。根据熵的物理意义，由溶液中无序的表面活性剂分子或离子形成有序的胶束结构，其 $\Delta S^{(\ominus)}>0$ 似乎难以理解。目前对此有一种解释，认为这与表面活性剂分子的碳氢链在胶束内部的构象有关。即由于碳氢链在胶束内的活动自由度大，所出现的构象数大于在水溶液中出现的构象数，因此使得 $\Delta S^{(\ominus)}>0$。

8.5 表面活性剂的结构对临界胶束浓度的影响

临界胶束浓度 CMC 是表面活性剂的一个重要参数，因此，在对表面活性剂的研究工作中，包括了大量 CMC 数据的测定工作。从原则上说，可以根据表面活性剂溶液的任何物理化学性质的突变确定 CMC。然而，由于实验方法及表面活性剂纯度的不同，使得突变点在一个很小的浓度范围波动，因而 CMC 的测定值不能完全一致。表 8－3 列出了几种类型的表面活性剂的 CMC 值，通过相互比较可以看出，CMC 值的大小与表面活性剂的结构存在着一定的关系。下面将根据表 8－3 所提供的信息，探讨表面活性剂结构对 CMC 影响的一些规律。

图 8—3 某些表面活性剂的临界胶束浓度($mol \cdot dm^{-3}$)

表面活性剂	CMC
R_8[注]SO_4Na	0.136
$R_{12}SO_4Na$	0.00865
$R_{14}SO_4Na$	0.0024
$R_{16}SO_4Na$	0.00058
$R_{18}SO_4Na$	0.000165
$R_8O(CH_2CH_2O)_6H$	9.9×10^{-3}
$R_{10}O(CH_2CH_2O)_6H$	9×10^{-4}
$R_{12}O(CH_2CH_2O)_6H$	8.7×10^{-5}
$R_{14}O(CH_2CH_2O)_6H$	1×10^{-5}
$R_{16}O(CH_2CH_2O)_6H$	1×10^{-6}
$C_8H_{17}CH_2COOK$	0.01
$C_8H_{17}CH(COOK)_2$	0.35
$C_{10}H_{21}CH_2COOK$	0.025
$C_{10}H_{21}CH(COOK)_2$	0.13
$R_{12}COOK$	0.0125
$R_{12}SO_3Na$	0.010
$R_{12}SO_4Na$	0.00865
$R_{12}NH_3Cl$	0.014
$R_{12}N(CH_3)_3Br$	0.016
$R_{12}O(CH_2CH_2O)_6H$	8.7×10^{-5}
$R_{12}O(CH_2CH_2O)_9H$	1×10^{-4}
$R_{12}O(CH_2CH_2O)_{12}H$	1.4×10^{-4}
$R_{16}SO_4Na$	5.8×10^{-4}
$R_{12}CH(SO_4Na)R_3$	1.72×10^{-3}
$R_{10}CH(SO_4Na)R_5$	2.35×10^{-3}
$R_8CH(SO_4Na)R_7$	4.25×10^{-3}

[注] 表中R代表烷烃基,下注数字代表碳原子数。

8.5.1 亲油基中碳氢链长的影响

无论是离子型的或非离子型的表面活性剂同系物,如果亲水基相同,则亲油基中碳氢链的碳原子数愈多,CMC 值就愈低,对于碳原子数在 8 到 16 的离子型表面活性剂同系物,一般的规律是每

增加一个碳原子，CMC 值降低一半左右。而对于非离子型表面活性剂同系物，每增加两个碳原子，CMC 值将降低到原来的十分之一左右。于是，人们根据这一实验规律，归纳出如下的经验公式

$$\lg CMC = A - Bn \qquad (8-20)$$

式中，n 为碳氢链中的碳原子数，A 和 B 是经验常数，其值可用此式对实验数据进行回归而得，表 8－4 列出了一些表面活性剂的 A 和 B 值。从表中可以看出，1－1 型的离子型表面活性剂的 B 值为 0.3 左右，非离子型的 B 值为 0.5 左右，而 A 的值随表面活性剂的极性而变化。

8.5.2 亲水基团的影响

离子型要比非离子型表面活性剂的 CMC 大得多，当亲油基中的碳氢链长相同时，离子型表面活性剂的 CMC 是非离子型的 100 倍左右。但无论是离子型还是非离子型的表面活性剂，其亲水基团的变化对相应的 CMC 影响不大。一般来说亲水基的亲水性愈强，其 CMC 值也较大。

8.5.3 亲油基团分支结构的影响

当表面活性剂分子中包含的原子种类及原子数目都相同时，若其亲油基团中有不同的分支结构，则它们的 CMC 值是不同的，这种影响从表 8－5 可以明显地看出来。

8.5.4 亲水基团位置的影响

包含相同的原子种类和原子数目的表面活性剂分子，其亲水基团的位置不同，则 CMC 值亦不同，见表 8－6。由表可以看出，亲水基团的位置愈靠中间，即支化程度愈高，其 CMC 值愈大。这个结果意味着，当亲水基团愈靠近非极性基碳氢链的中间位置时，非极性基团间的相互作用减弱得愈显著。

表 8－4 各种表面活性剂的 A、B 值

表 面 活 性 剂	温度(℃)	A	B
R_nCOONa	20	2.41	0.0341
R_nCOOK	25	1.92	0.290
	45	2.03	0.292
R_nSO_3Na	40	1.59	0.294
	50	1.63	0.294
	60	1.42	0.28
R_nSO_4Na	45	1.42	0.265
R_nNH_3Cl	25	1.25	0.295
	45	1.79	0.296
$R_nN(CH_3)_3Br$	60	1.77	0.292
	25	1.72	0.300
$R_nO(C_2H_4O)_4H$	25	2.32	0.554
$R_nO(C_2H_4O)_6H$	25	1.81	0.488
烷基葡萄糖甙	25	2.64	0.53
$R_nN(CH_3)_2O$	27	3.3	0.5
2－正烷基苯磺酸钠	55	—	0.292
$R_nCH(COOK)_2$	25	1.54	0.220
$R_nCH(COOK)-CH(COOK)_2$	25	1.70	0.226
$R_n(NC_5H_5)Br$	30	1.72	0.31

R_n 表示碳原子数为 n 的烷烃基

表 8－5 有不同分支的十六烷基硫酸钠的 CMC(40℃)

化 合 物	介 质	$CMC(mol\cdot dm^{-3})$
$C_{13}H_{27}CH(CH_3)CH_2SO_4Na$	H_2O	8.0×10^{-4}
$C_{12}H_{25}CH(C_2H_5)CH_2SO_4Na$	H_2O	9.0×10^{-4}
$C_{11}H_{23}CH(C_3H_7)CH_2SO_4Na$	H_2O	1.1×10^{-3}
$C_{10}H_{21}CH(C_4H_9)CH_2SO_4Na$	H_2O	1.5×10^{-3}

续表

$C_9H_{19}CH(C_5H_{11})CH_2SO_4Na$	H_2O	2.0×10^{-3}
$C_8H_{17}CH(C_6H_{13})CH_2SO_4Na$	H_2O	2.3×10^{-3}
$C_7H_{15}CH(C_7H_{15})CH_2SO_4Na$	H_2O	3.0×10^{-3}

表 8－6　十四烷基硫酸钠的 *CMC* 与亲水基位置的关系(40℃)

亲　水　基　位　置	$CMC(mol\cdot dm^{-3})$
$C_{13}H_{27}CH_2OSO_3Na$	0.00240
$C_{12}H_{25}—CH(OSO_3Na)—CH_3$	0.00330
$C_{11}H_{23}—CH(OSO_3Na)—CH_2—CH_3$	0.00430
$C_{10}H_{21}—CH(OSO_3Na)—CH_2—CH_2—CH_3$	0.00515
$C_9H_{19}—CH(OSO_3Na)—C_4H_9$	0.00675
$C_7H_{15}—CH(OSO_3Na)—C_6H_{13}$	0.00970

8.5.5　非极性基团中其他取代基的影响

若表面活性剂的非极性基团中除了饱和的碳氢链还包含其它的取代基时，对 *CMC* 影响程度大小的规律可以通过 *CMC* 实验数据的比较看出。如非极性基团中含有苯基的烷基苯磺酸钠 $p-n-C_6H_{13}C_6H_4SO_3Na$，它的 *CMC* 值为 $3.7\times10^{-2}mol\cdot dm^{-3}$，而烷基磺酸钠 $C_{10}H_{21}SO_4Na$ 的 *CMC* 值为 $3.3\times10^{-2}mol^{-1}\cdot$

dm^{-3}，可见二者的 *CMC* 值大致相同。经过类似地比较后可以大致地看到，一个苯基大约与 3.5 个 CH_2 基相当，故 $p-n-C_6H_{13}C_6H_4SO_3Na$ 相当于 9.5 个碳原子的烷基磺酸钠。

8.5.6 碳氟链的影响

含碳氟链的表面活性剂，特别是全氟表面活性剂，与同类型相同碳原子数的其它表面活性剂相比，其 *CMC* 值要小得多，如 $C_9H_{19}COOK$ 的 *CMC* 约为 0.1mol · dm^{-3}，$C_9F_{19}COOK$ 的 *CMC* 约为 0.90×10^{-3}mol · dm^{-3}。由此可见，表面活性剂的碳氟链和一般的碳氢链相比，具有更强的憎水作用，因而它有更高的表面活性。

8.6 其他物质对临界胶束浓度的影响

本节中，将要介绍当表面活性剂中含有其它物质，或外加其它物质时，表面活性剂溶液的 *CMC* 及表面活性会受到什么影响。由于此时已不再是单一表面活性剂的溶液，不言而喻，这要比前节的情形复杂得多。

现在再考察一下图 8－2，图中 $\sigma-c$ 曲线有两条，实线表示纯的十二烷基硫酸钠溶液，虚线表示含有杂质(例如十二醇)的溶液。后者出现极小值的现象，意味着表面活性的提高。实际上，这并不是一个特例，当表面活性剂中含有某些物质(包括同系物、其它表面活性剂以及添加剂)时都与单一表面活性剂不同。可见，进一步探讨含其它物质的表面活性剂溶液的性质，找出一些相应的规律，对于提高表面活性剂的表面活性和有效地使用表面活性剂有着重要意义。

8.6.1 含同系物的溶液

实际应用的表面活性剂或表面活性剂的工业产品都不是纯物质，而是表面活性剂的混合物。特别是一些商品的表面活性剂，多

是一些同系物的混合物。那么，这些同系物的混合物究竟具有什么新的特性？有的研究者对此作了进一步的探讨，结果表明，同系物混合物的物理化学性质，介于各纯物质的性质之间，例如，十二烷基硫酸钠与同系物癸烷基硫酸钠都是典型的离子型表面活性剂，可将它们按照不同的比例复配成混合物使用。图 8－6 是该混合物溶液的表面张力与浓度的关系曲线。由图可以看到，混合物溶液的表面张力介于两个单一表面活性剂溶液的表面张力之间。除此而外，混合溶液的 *CMC* 也介于纯表面活性剂的 *CMC* 之间。这就是说，同系物混合物所表现出来的表面活性及其它性质，并不是各单一表面活性剂性质的简单加和。

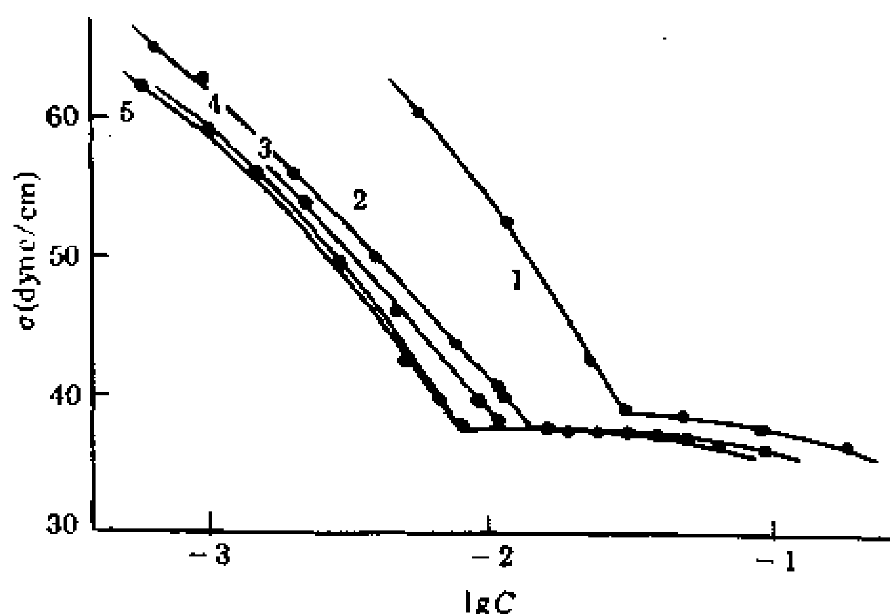


图 8－6　$C_{10}H_{21}SO_4Na-C_{12}H_{25}SO_4Na$ 混合体系水溶液的表面张力(30℃)

1—1∶0；2—3∶1；3—1∶1；4—1∶3；5—0∶1

前已述及表面活性剂表面活性的高低及 *CMC* 的大小与碳氢链长有关。对于表面活性剂同系物，其表面活性及 *CMC* 的差异，是与它们的碳氢链长的差异相关的。即碳氢链愈长的表面活性剂，其表面活性愈高，其分子愈易在溶液表面吸附，胶束的形成愈容易，其相应的 *CMC* 亦愈低。

从另一方面看，表面活性剂同系物，具有相同的亲水基，虽然亲油基中碳氢链长不同，但分子结构十分相似。那么，同系物混合物的性质为什么介于两个单一组分的性质之间？表面活性剂分子

在其同系物溶液中究竟处于一种怎样的状态？

根据对胶束形成的热力学处理方法，若假定同系物混合物的溶液为理想溶液，则可导出混合表面活性剂的临界胶束浓度 c_m 与所含单一表面活性剂的临界胶束浓度 c_i 间有如下关系

$$\frac{1}{c_m^{(1+K_0)}} = \sum_{i=1}^{i} \frac{x_i}{c_i^{(1+K_0)}} \qquad (8-21)$$

其中 K_0 是与胶束反离子结合度有关的常数。

将式(8－21)用于二组分同系物表面活性剂混合溶液，则可化为

$$\frac{1}{c_m^{(1+K_0)}} = \frac{x_1}{c_1^{(1+K_0)}} + \frac{x_2}{c_2^{(1+K_0)}} \qquad (8-22)$$

其中 x_1 及 x_2 分别为两个组分的摩尔分数，当两组分为非离子型表面活性剂时，因它们不发生电离，故式(8－22)又可以化为：

$$\frac{1}{c_m} = \frac{x_1}{c_1} + \frac{x_2}{c_2} \qquad (8-23)$$

应用式(8－22)和式(8－23)可以分别计算离子型和非离子型表面活性剂二组分混合物的 c_m。图 8－7 和图 8－8 分别是脂肪钾

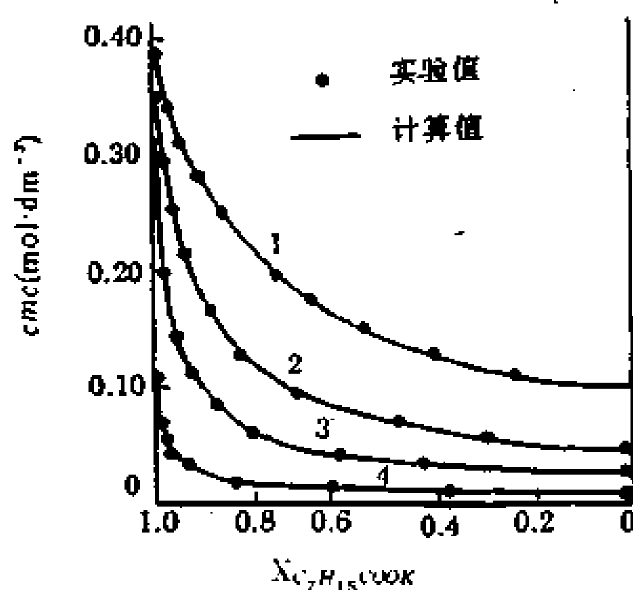


图 8－7　$C_7H_{15}COOK$－RCOOK 混合物的 c_m(25℃)

RCOOK：1—$C_9H_{19}COOK$；

2—$C_{10}H_{21}COOK$；

3—$C_{11}H_{23}COOK$；

4—$C_{13}H_{27}COOK$

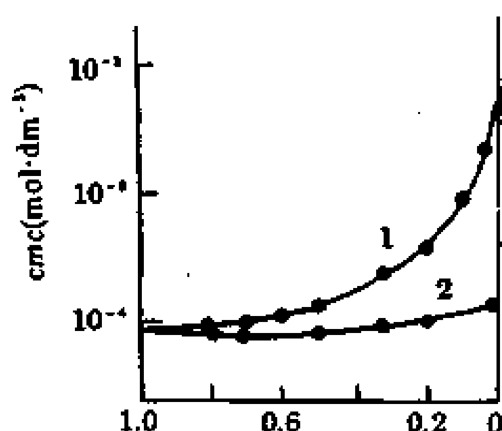




图 8－8　$RO(C_2H_4O)_nH$ 混合物的 C_m(25℃)

1. $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$-；

$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$；

2. $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$-

$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$

皂混合物和脂肪醇聚氧乙烯醚混合物 c_m 的计算结果和测定结果的标绘。由图可以看出，实验值与理论计算值相当吻合，此外，对于二组分表面活性剂的理想溶液，可由胶束理论进一步导出预测混合物胶束组成的关系式。

若无外加盐，对于离子型表面活性剂

$$Xim = X_i(\frac{C_m}{C_i})^{1+K_0} \qquad (8-24)$$

而对于非离子型表面活性剂

$$Xim = X_i(\frac{C_m}{C_i}) \qquad (8-25)$$

式中，Xim 为混合胶束的组成，即胶束中组分 i 的摩尔分数。

X_i 为混合溶液的组成，即溶液中组分之的摩尔分数 CMC。

C_i 为单一表面活性剂的临界胶束浓度 CMC。

由式(8－24)和式(8－25)可知，对于 CMC 较小即表面活性较高的表面活性剂，它它在混合胶束中的摩尔分数 Xim 较大，并且其 $Xim>X_i$，这表明表面活性较高的表面活性剂在混合物溶液

中更易形成胶束。上面已经指出，式(8－22)和式(8－23)都是基于理想溶液的假设导出的。故用这些式子对同系物混合溶液的计算结果与实验结果相吻合的事实可以说明，由同系物形成的二组分溶液的确具有理想性。于是，混合溶液的表面活性介于两个单一组分的表面活性之间，正是同系物混合溶液具有理想性的结果和反映。

8.6.2 无机盐类的影响

于表面活性剂溶液中加入无机盐，能够降低表面活性剂的 CMC、提高溶液的表面活性。一般来说，强电解质对离子型表面活性剂的影响更为显著。例如，在离子型表面活性剂十二烷基硫酸钠溶液中加入钠离子，其 CMC 随钠离子浓度 C_{Na^+} 的变化如图 8－9 所示，即 $\lg CMC$ 与 $\lg C_{Na^+}$ 呈线性关系。实际上，对于不同的无机盐及不同的离子型表面活性剂，在一定的浓度范围，均有如上相同的规律，并服从如下的经验公式

$$\lg CMC = A - B\lg C \tag{8-26}$$

式中，A 是决定于表面活性剂本性的特性常数；B 是与胶束反离子结合度有关的常数；C 为表面活性剂反离子的浓度。

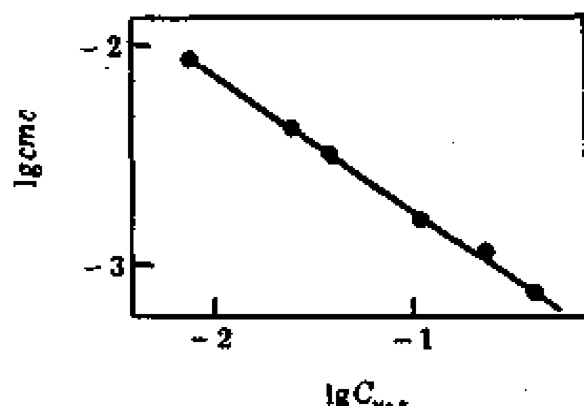


图 8－9　$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的 CMC 与反离子浓度的关系(25℃)

可见，当反离子的浓度增加时，CMC 将要降低，胶束更易生成。这种影响的原因可以归结为表面活性剂离子与反离子间的静电作用。而且无机盐价型的影响尤为显著。一般而论，高价反离子

比低价反离子的影响作用更大。至于同价反离子的影响作用，基本上与反离子的种类无关。对于非离子型表面活性剂，无机盐对其表面活性及 *CMC* 的影响较小，并且影响的机理较为复杂，在此不再介绍。

8.6.3 极性有机物质的影响

在表面活性剂的工业产品中，一般都含有合成过程中生成的副产物及未反应的原料。此外，在表面活性剂的应用中，为了满足某些特定要求，也往往有目的地于表面活性剂中加入某种极性有机物质。图 8－10 表示向十四酸钾溶液中加入几种脂肪醇后，它

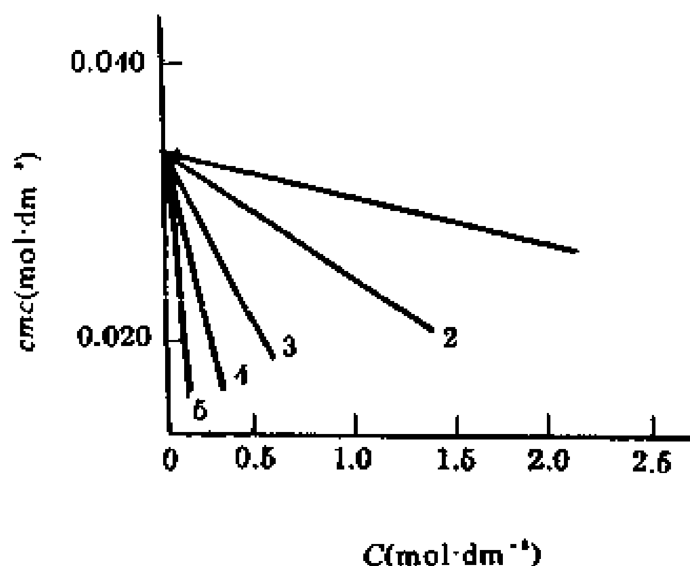


图 8－10 几种脂肪醇对十四酸钾溶液 *CMC* 的影响(25℃)
1—乙醇； 2—正丙醇； 3—正丁醇；
4—异戊醇； 5—正己醇

们对十四酸钾的 *CMC* 的影响情况，图中横坐标表示脂肪醇浓度。由图可以看出，少量脂肪醇的存在，能够显著地降低十四酸钾的 *CMC*，并且醇的碳氢链愈长，在一定浓度范围，醇的浓度愈大，降低 *CMC* 的作用亦愈大。实际上，图 8－10 所反映出的规律，也适用于阳离子型表面活性剂。脂肪醇对非离子型表面活性剂 *CMC* 的影响作用与它对离子型表面活性剂 *CMC* 的影响作用相反，即

加入脂肪醇往往使非离子型表面活性剂的 CMC 增大，而且醇的浓度愈高，CMC 的增大愈多。

以上着重介绍了表面活性剂同系物、强电解质以及极性有机物质对于表面活性剂 CMC 的影响规律。由于这些物质或是表面活性剂中已有的，或是人为添加的，故研究和认识它们的影响作用具有现实意义。除了以上这些物质外，在表面活性剂广泛的应用中，另外一些物质与表面活性剂的复配也相当普遍，例如，离子型和某些非离子型表面活性剂复配、表面活性剂与水溶性高分子化合物复配等等。这些物质同样都能使表面活性剂的 CMC 及表面活性发生变化。有关这些方面的具体内容，在这里不再一一介绍了。

8.7 表面活性剂的增溶作用

人们在长期的生活实践和生产实践中，已经把表面活性剂应用到了各个方面和工业部门。概括起来说，在众多的应用中，主要地利用了表面活性剂的增溶、润湿、起泡及洗涤等一系列重要功能。这些功能都基于表面活性剂的两个重要性质：一是表面活性剂可以在溶液中形成胶束结构；二是表面活性剂能够在各种表面或界面上定向吸附。前者决定了表面活性剂的增溶作用，后者决定了润湿、起泡及洗涤作用，在本节中将对增溶作用进行介绍，其它重要作用的论述在另外章节进行。

8.7.1 增溶作用及其特点

在室温下进行苯在纯水中的溶解度实验，100g 水最多可溶解 0.07g 苯，溶液即达饱和，而 100g 10%的油酸钠溶液，最多可溶解 9g 苯。若以其它一些碳氢化合物代替苯进行实验，可得类似结果。应当注意的是，水和 10%油酸钠溶液的主要不同在于，后者是浓度超过了 CMC 的表面活性剂溶液。很显然，当表面活性剂水溶液的浓度超过 CMC 后，能够使不溶于水或微溶于水的有机化合物

的溶度显著增大。通常将这个现象称为表面活性剂的增溶或加溶作用。实验结果还表明，若表面活性剂溶液浓度小于 CMC，则基本无增溶作用。这就是说，在胶束形成后，有机物的溶度才能增大。联系到表面活性剂分子或离子在溶液中所处状态的介绍，便会发现增溶作用应与胶束的形成有关，由 X—射线衍射实验可以证实，增溶后的胶束体积的确变大了。

为了进一步了解增溶作用的特点，将增溶作用与乳化作用和一般的溶解作用区分开来是必要的。乳化作用是指把一种液体分散在与其不相互溶的另一种液体中，形成一种热力学不稳定的多相分散系统。它的不稳定性表现在，形成的乳状液系统具有较大的相界面，经搁置后，两种液体会重新分层。而由增溶作用形成的系统，由于有机物被增溶后，其蒸气压下降，化学位降低，按照热力学原理，该系统在热力学上是稳定的。此外，在确定的环境条件下，增溶达到平衡后的结果是确定的，与实现增溶结果的方式和途径无关，这与乳状液的形成有着根本的不同。

溶解作用亦与增溶作用有着本质的区别。由于在物质的溶解过程中，物质在溶液中的质点数目增加，由此导致了溶液依数性的很大变化。但是，增溶作用对溶液的依数性影响很小。这意味着在增溶过程中，溶质并没有分散成分子或离子，而是以整团的形式分散在溶液中，只有采取这种存在形式，才不致增加质点的数目，亦即不会使溶液的依数性发生较大的变化。

8.7.2 增溶作用的不同方式

增溶作用的必要条件是表面活性剂溶液中有胶束形成，增溶是增溶物和胶束相互作用产生的结果。为了对增溶作用有一个更深入的了解，进一步探讨增溶的方式显得十分重要。很早以来，许多研究者曾经对此进行过 X—射线衍射、紫外光谱、核磁共振谱以及其它方法的研究。从研究结果来看，虽然对于不同的表面活性剂和增溶物，其增溶方式存在差异，但大致上可以归纳为图 8—11 表示的几种可能的增溶方式。其中：①增溶物完全溶于胶束内部。这

就是没有极性基的有机物的增溶方式。②增溶物分子在胶束中的表面活性剂分子之间排列而溶解。这是诸如醇类、胺类等有极性基团的长链有机物的增溶方式。③增溶物以在胶束表面吸附的方式而溶解。这是一些既不溶于水也不溶于油的有机物(如某些染料)的增溶方式。④极性的有机化合物(如酚类化合物)被包在非离子型表面活性剂胶束的聚氧乙烯"外壳"中，或者说溶于亲水的极性链之中。此为非离子型表面活性剂胶束特有的增溶方式。

由于当表面活性剂的浓度较大时，可以形成层状胶束。于是，有人推测在这种情形下的增溶作用，可能是由于增溶物进入了层状的碳氢链之间而溶解。由 X—射线衍射实验得知，增溶作用后的层状胶束的层间距的确增大了。

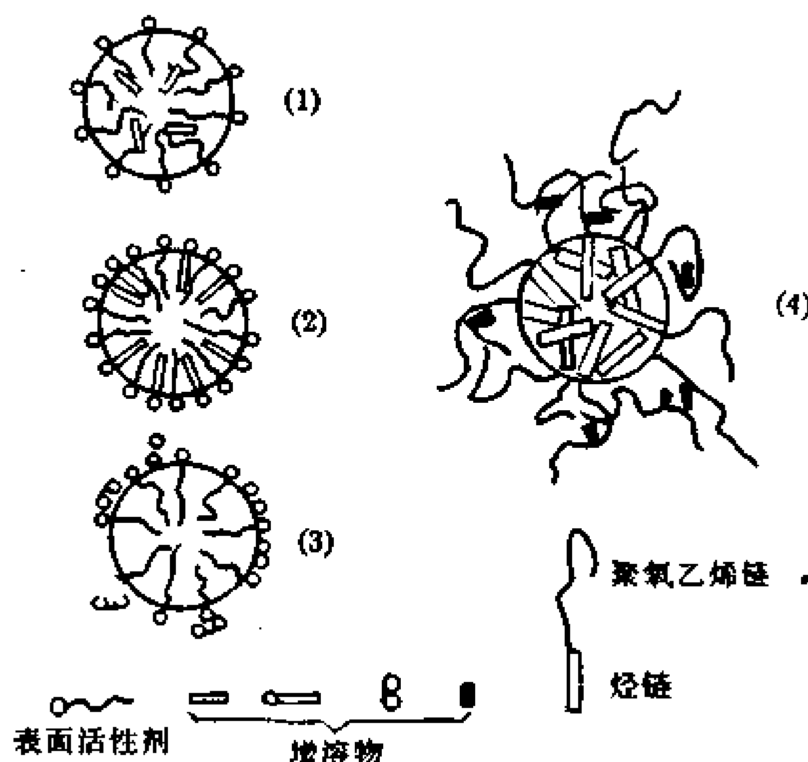


图 8—11　增溶的几种可能方式示意图

8.7.3　影响增溶作用的一些因素

影响增溶作用的因素，应该包括表面活性剂和增溶物的结构因素与环境因素。实际上，以上对于增溶不同方式的区分正是从结构因素出发的。此外，增溶作用的大小，应该取决于表面活性剂形

成胶束的能力亦即 *CMC* 的大小，于是，影响 *CMC* 的因素，也应该是增溶作用的影响因素。

（1）表面活性剂结构的影响　表面活性剂的同系物，碳氢链愈长，聚集数愈大，形成的胶束愈大，其增溶作用愈强，增溶量愈大。图 8－12 表示出甲基黄染料在钾皂水溶液中的增溶情况，乙基苯的增溶情况也与之相似。实际上，烃类和长链极性有机物在同系物钾皂水溶液中的增溶，都具有图 8－12 中所反映出的规律。

烷基硫酸盐的增溶作用与金属的价型有关。例如二价钴盐对苯的增溶能力是一价钠盐对苯增溶能力的四倍多，这个差异的原因可能在于二价盐的表面活性剂有较大的聚集数，因而有较大的胶束体积。

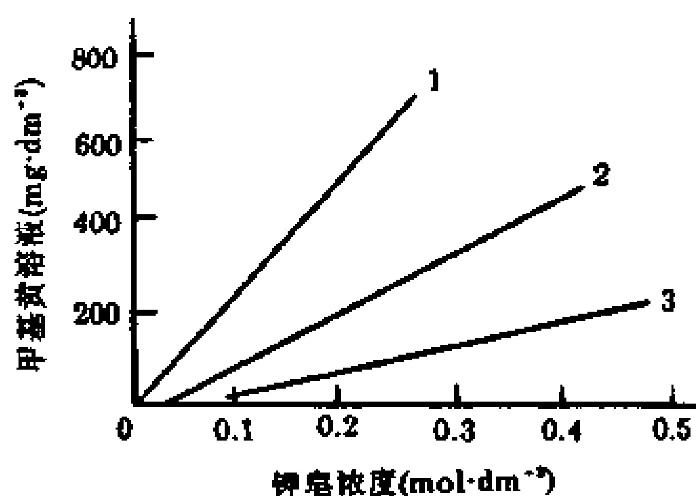


图 8－12　在钾皂中甲基黄的增溶作用

1—十四酸钾；　2—十二酸钾；　3—癸酸钾

具有相同碳原子数的表面活性剂，亲油基为直链者较亲油基有支链者的增溶能力大，这是因为后者有效链长较短。若表面活性剂的亲油基中含有不饱和结构，那么它的增溶作用较差。

亲油基相同而类型不同的表面活性剂，对于烃类及极性有机物的增溶作用是不同的，它们增溶作用的大小顺序为：非离子型＞阳离子型＞阴离子型。这是由于非离子型表面活性剂的 *CMC* 较

小，聚集数较大，阳离子型表面活性剂分子不如阴离子型表面活性剂分子在胶束中排列得那样紧密。此外，非离子型表面活性剂的增溶作用随亲油基和亲水基的链长而变化，其规律是随亲油基链长增加或亲水基链长减少增溶作用增加。

以上仅从几个方面介绍了表面活性剂的结构对于增溶作用的影响。实际上这个问题是十分复杂的，并非仅限于这几个方面。对于这个问题更全面的回答，仍有许多工作要做。

(2) 增溶物结构的影响　脂肪烃及烷基芳烃增溶物，一方面随着链长的增加，增溶量减少。但另一方面随着它们不饱和程度或环化程度的增加，增溶量增加。对于稠环芳烃，随着分子量的增大，增溶作用减小，而有支链的化合物又比直链化合物易于增溶。对于被增溶的极性有机物，其极性愈强，愈易于增溶。总之，增溶物结构对增溶作用的影响是比较复杂的，以上仅是大致的规律，这些规律还不能概括所有的情况。

(3) 无机盐类的影响　首先通过一个实例，看一看无机盐类对增溶作用的影响程度。氯化十六烷基吡啶$(C_{16}H_{33}(NC_5H_5)^+Cl^-)$是一种离子型表面活性剂，当向它的 $0.001mol \cdot dm^{-3}$溶液中加入 $0.1mol \cdot dm^{-3}$ 的 NaCl 后，对于偶氮染料($C_6H_5-N=N-C_6H_5$)的增溶作用比不加 NaCl 时增加 10 倍左右。显然，无机盐类对增溶作用的影响是相当显著的。一般来说，在离子型表面活性剂溶液中加入无机盐类，将显著降低 *CMC* 值，胶束的聚集数增大，胶束的体积增大，这样便有利于碳氢化合的增溶。同样地，向非离子型表面活性剂溶液中加入无机盐类后，也将导致聚集数增大，胶束体积增大，有利于非极性的烃类有机物质的增溶。至于无机盐类对极性有机物质增溶作用的影响，情形较为复杂，它还取决于极性物质的极性强弱。

(4) 温度条件的影响　温度对增溶作用的影响程度，随着表面活性剂及增溶物质的不同而不同。有机物质在离子型表面活性剂溶液中的增溶作用，随着温度的升高而增加。这是因为随着温度升高，构成胶束的单体热运动程度增强，有可能导致增溶空间的增

大。

对于含有聚氧乙烯基的非离子型表面活性剂，温度对增溶作用的影响，既取决于胶束状态随温度的变化，也与增溶物的性质有关。具体地说就是，随温度升高，聚氧乙烯基的水化作用变小，使得胶束易于生成，且聚集数增大。若继续升温，则聚氧乙烯链脱水，使得胶束外围亲水链的“外层”空间减小。于是，胶束状态随温度的变化，导致了对非极性和极性物质增溶作用的差异。对于非极性的脂肪烃和卤代烷，随温度升高增溶程度增大，接近浊点时，因聚集数剧增，增溶程度更为显著。对于极性物质，起初随温度升高增溶程度增大，至浊点时增溶量出现极大值。因为极性物质的增溶位置是在胶束外围亲水链的“外层”，故在极值处(即浊点时)，有利于增溶的聚集数剧增和不利于极性物质增溶的胶束亲水链“外层”空间的减小，这样两个相反因素正好相互抵消。

8.7.4 增溶作用的应用

增溶作用是一种特殊的溶解作用，它在生产、生活及生理过程中都有重要的特殊应用和意义。实际上，在人们还不了解增溶作用的原理及其规律时，已经应用了增溶作用。例如，很早人们就用肥皂洗涤油污，但那时并不清楚，在揉搓过程中将油污增溶到肥皂分子形成的胶束之中。又如在生理过程中，不能直接被人体吸收的脂肪，是靠它增溶于胆汁中以后而被吸收的。随着科学和技术的发展，在对增溶现象研究和认识的基础上，已将增溶作用的原理应用于一些生产实际。

在合成橡胶工业中，若将高分子单体直接引发聚合，则随聚合物的形成系统粘度逐渐增大，使得因聚合反应产生的能量难以释放。这不但导致反应温度难以控制，且使副产物增多。随着表面活性剂的开发和利用，高分子单体的乳液聚合工艺，成功地应用了增溶作用，成为一种合成橡胶的重要生产方法。所谓乳液聚合，是将高分子单体分散在表面活性剂(如磺化脂肪酸盐)水溶液中形成乳状液，单体在催化剂存在下进行聚合反应。在乳状液中，大部分单

体是以分散的液滴存在，极少部分饱和于水中，还有一部分增溶于表面活性剂的胶束中。由于引发剂溶于水，故引发反应发生在水相，而聚合反应发生在胶束中。很显然，分散的液滴将为聚合提供单体。当液滴消失时，聚合反应便终止。对因聚合反应而胀大了的高聚物胶束进行处理，可以得到所需要的高分子聚合物。

表面活性剂的增溶作用，也应用于石油开采的“驱油”工艺。这是因为由表面活性剂、水、助剂以及油配制成的胶束溶液，在岩层中推进时可把砂石上附着的原油冲洗、驱赶下来，并增溶于表面活性剂的胶束之中。虽然“驱油”工艺可以提高采油率，但是由于驱油胶束的制备需要大量的表面活性剂，而且表面活性剂吸附在岩层中，损失较多，因而代价较高，使得该工艺受到限制，而从另一方面看，随着石油资源及其它能源的缺乏，提高采油率的问题将愈来愈加突出，因此，进一步研究高效的表面活性剂，完善“驱油”工艺，具有十分重要的意义。

8.8 临界胶束浓度的几种测定方法

既然临界胶束浓度是评价表面活性剂表面活性的一个重要参数，并且在对表面活性剂的研究中，有许多工作涉及到它的测定，那么，掌握它的测定方法显得特别重要。由于表面活性剂溶液的一系列物理化学性质都在 *CMC* 发生突变，似乎由任一性质的突变都可确定 *CMC* 值。但是，由于不同的性质对浓度变化的响应敏感程度不同，故各突变点对应的浓度并不完全一致，而是落在一个变化较小的浓度范围。为了较准确地测定 *CMC* 值，这里介绍几种比较常用的测定方法。

8.8.1 表面张力法

表面张力法之所以作为一个可供选择的方法，是因为表面张力对表面活性剂浓度的变化响应灵敏，且受无机盐类的影响很小。此外，由吉布斯吸附等温式可知，用表面张力法进而可得到表面活

性剂的单位表面吸附量。

8.8·2 电导法

电导法是基于表面活性剂离子的导电性质，因此，这个方法只适用于离子型表面活性剂。极稀的离子型表面活性剂溶液和极稀的强电解质溶液具有相同的导电规律。比如，在此浓度范围，二者的摩尔电导率 Λm 和浓度 C 的关系均服从科尔劳施经验公式 $\Lambda m=\Lambda_m^\infty-A\sqrt{C}$，式中 Λ_m^∞ 和 A 都是常数，Λ_m^∞ 为无限稀释摩尔电导率。但当溶液浓度达到某一值时，Λm 与 C 的关系正像图 8－13 所示的那样，发生了突变性转折，则转折点对应的浓度即为 CMC。电导法的优点是简单方便，对于高活性的表面活性剂尤为适合。这是因为高活性的表面活性剂，其 CMC 很小，在浓度从 0 至 CMC 的范围，极好地与科尔劳施经验公式相吻合，折点既明显又准确。但是，由于溶液中其它离子的存在也对溶液的导电性质有贡献，故电解质的存在将影响测定结果。

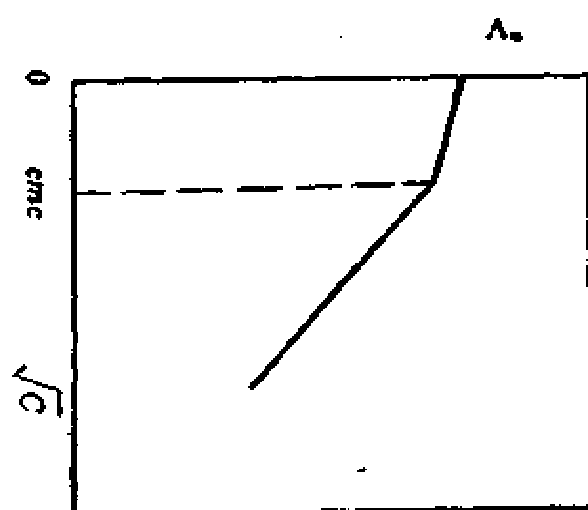


图 8－13　$\Lambda m\sim\sqrt{C}$ 关系示意图

8.8.3 染料变色法

染料变色法是利用一些染料在水中和表面活性剂的胶束中能够呈现明显不同的颜色作为测定 CMC 的信息，其原理是基于染

料从水中转移至表面活性剂的胶束中而被增溶。如果染料选择得当，测定工作将非常简单方便。测定时可以先向水中加入少许染料，而后以浓表面活性剂溶液滴定染料水溶液。也可以先在浓度大于 CMC 的表面活性剂溶液中加入少许染料，而后以水滴定该溶液。在这两种滴定方式中，滴定的终点均表现为溶液颜色的显著变化，颜色变化时溶液的浓度即为 CMC。

8.8.4 光散射法

光散射法的原理是基于溶液中的表面活性剂分子形成胶束时，溶液的散射光强度将会显著增强。因此，可由实验测定不同浓度时的散射光强度，并作出相应的测定曲线。则曲线上的突变点所对应的浓度即为 CMC。

以上内容仅从表面活性剂分子在其水溶液中所处的状态出发，对由此而派生出的溶液的若干物理化学性质、现象及一些规律进行了分析和介绍。从广义上说，表面活性剂的溶液还应包括它的非水溶液。鉴于表面活性剂及其溶剂的种类多样性，由它们构成的非水溶液，其性质各不相同。迄今为止，还没有更多的研究结果可供归纳为一些公认的规律。因此，这里不再进行有关表面活性剂非水溶液的专题讨论。读者如有需要，可参阅有关文献资料。

8.9 表面活性剂的两亲平衡

表面活性剂的许多重要作用，都与它的亲水、亲油能力有关。那么，如何从繁多的表面活性剂中选择最为合适的一种，使之达到使用的目的呢？由于亲水基团和亲油基团共居于同一表面活性剂分子中，故二者的相对强弱决定了表面活性剂分子的亲水性能。这里所说的亲水性能，实际上就是由亲水、亲油基团的相对强弱所决定的表面活性剂的性质或性能。在实际应用中，这种亲水性能，决定了表面活性剂所起的各种作用。例如，在后面将要介绍的油一水系统的乳化中，为使油和水形成稳定的乳状液，必须选择两亲能力

合适的表面活性剂作为乳化剂。现在假设以 $C_{16}H_{33}OSO_3H$ 作为乳化剂，由于它的亲油基团 $C_{16}H_{33}$—的亲油能力能够对抗其亲水基团—OSO_3H 的亲水能力，即二者正好处于所谓的“两亲平衡”，因而该表面活性剂具有相当好的乳化性能。但若 $C_{16}H_{33}OSO_3H$ 以 $C_{16}H_{33}OH$ 代替，则因后者亲水基团 OH^- 的亲水能力不能对抗其亲油基团 $C_{16}H_{33}^-$ 的亲油能力，使后者不具有乳化剂的作用。由此可见，在具体实践中，为了正确、有效地选择表面活性剂，研究和掌握“两亲平衡”的规律是很有价值的一项工作。但是，迄今除了格里芬(W. C. Griffin)于 1949 年提出的亲水亲油平衡值，(Hydrophile Lipophile Balance，简称 *HLB* 值)的经验方法外，尚缺乏理论的依据对此作出预测。*HLB* 值的方法即是用一数值表示表面活性剂的亲水性能。如上所述，既然表面活性剂的亲水性能是由其亲水、亲油基团的相对强弱决定的，那么，以亲水基的亲水性与亲油基的亲油性之比作为衡量表面活性剂分子亲水性能的指标，原则上是合理的，即

$$HLB = \frac{\text{亲水基的亲水性}}{\text{亲油基的亲油性}} \qquad (8-27)$$

但是，问题关键在于，如何来确定或者是以什么为基准来确定亲水性和亲油性的大小。

前已指出，若表面活性剂的亲水基相同，则憎水基的碳氢链愈长，即摩尔质量愈大，其憎水性愈强，亦即水溶性愈差。例如，十八烷基的就比十二烷基的表面活性剂难溶于水。这就意味着，可以用憎水基的摩尔质量代表憎水性。然而，对于亲水基，由于它的种类繁多，并不都类同憎水性的规律，即不能也用亲水基的摩尔质量统一表示亲水性。但是，其中对于聚乙二醇型非离子型表面活性剂，确实是亲水基的摩尔质量愈大，其亲水性亦愈强。因此，对非离子型表面活性剂的亲水性，同样可用其亲水基的摩尔质量表示。这样，也就同憎水性的表示具有相同的单位，使得在对比基础上建立的式(8—27)意义更加明确。

基于如上的事实和分析，在式(8—27)的基础上，格里芬进一

步改进了以 HLB 值表示表面活性剂亲水性能的经验方法，并给出了如下计算聚乙二醇型和多元醇型非离子表面活性剂 HLB 的公式。

非离子型表面活性剂的 HLB 值

$$=\frac{\text{亲水基部分的摩尔质量}}{\text{表面活性剂的摩尔质量}}\times\frac{100}{5} \tag{8-28}$$

$$=\frac{\text{亲水基质量}}{\text{憎水基质量}+\text{亲水基质量}}\times 20 \tag{8-29}$$

$$=\text{亲水基质量分数}\times 20 \tag{8-30}$$

很显然，若分子为烃类，例如石蜡，完全无亲水性，则 $HLB=0$；若分子完全是亲水基，例如聚乙二醇，则 $HLB=20$，可见亲水基为$\leftarrow CH_2CH_2O \rightarrow$的聚乙二醇类的非离子型表面活性剂的 HLB 值介于 0～20 之间。

[例 1] 计算 1mol 壬烷基酚加成 9mol 环氧乙烷所得的非离子型表面活性剂的 HLB 值。

[解] 亲油基质量为 220，亲水基质量为 44×9＝396

按式(8－29)有

$$HLB=\frac{396}{220+396}\times 20=12.9$$

[例 2] 计算聚氧乙烯(5)十八醇醚 $C_{18}H_{37}O\leftarrow CH_2CH_2O\rightarrow_5 H$ 的 HLB 值。

[解] 亲油基质量为 253，亲水基$-O\leftarrow CH_2CH_2O\rightarrow_5 H$ 的质量为 237

按式(8－29)有

$$HLB=\frac{237}{253+237}\times 20=9.7$$

对于多数多元醇的脂肪酸酯的 HLB 值，格里芬提出了如下的计算式：

$$HLB=20(1-S/A) \tag{8-31}$$

其中，S 为酯的皂化值，A 为脂肪酸的酸值。

对于诸如松香酸酯，蜂蜡及羊毛脂等表面活性剂，因它们的皂

化值不易测定，可改用下式计算 HLB 值：

$$HLB = \frac{1}{5}(E + P) \qquad (8-32)$$

其中，E 为环氧乙烷(C_2H_4O)的质量百分数，P 为多元醇的质量百分数，而如果表面活性剂中只有亲水基$\leftarrow C_2H_4O \rightarrow$，则上式变为

$$HLB = \frac{1}{5}E \qquad (8-33)$$

前已述及，对于 HLB 值的计算，迄今尚无可靠的理论依据，故必须借助一些经验式。然而又因表面活性剂的种类繁多，经验计算式也不能统一，因此有关 HLB 值的理论研究也是人们所关注的问题。戴维斯(Davies)通过研究，曾提出计算 HLB 值的基数法。在这个计算方法中，把 HLB 值归结为整个表面活性剂分子中各结构因子的作用总和。具体地说，就是将表面活性剂分解为一些相应的基团，并对每个基团指定出相应的 HLB 值的基数(即基团的 HLB 值)，见表 8—7。则表面活性剂的 HLB 值可按下式计算

$$HLB = 7 + \Sigma(\text{各基团的基数}) \qquad (8-34)$$

表 8—7　亲水基和亲油基的基数

亲　水　基	基数	亲　油　基	基数
$-SO_4Na$	38.7	$-CH-$	−0.475
$-COOK$	21.1	$-CH_2-$	−0.475
$-COONa$	19.1	$-CH_3$	−0.475
−N(叔胺)	9.4	$=CH-$	−0.475
酯(失水山梨醇环)	6.8	$-CF_2-$	−0.870
酯(自由)	2.4	$-CF_3$	−0.870
$-COOH$	2.1	苯环	−1.662
−OH(自由)	1.9	$-CH_2CH_2CH_2O-$	−0.15
$-O-$	1.3	$-CH(CH_3)-CH_2-O-$	−0.15
−OH(失水山梨醇环)	0.5		
$\leftarrow CH_2CH_2O \rightarrow$	0.33	$-CH_2-CH(CH_3)-O-$	−0.15

[例] 计算十六醇 $C_{16}H_{33}OH$ 的 HLB 值

[解] 根据式(8－34)并利用表 8－6 数据

$$HLB=7+1.9+16\times(-0.475)=1.3$$

式(8－34)对聚氯乙烯失水山梨醇酸酯、失水山梨醇酸酯和甘油单硬脂酸酯类表面活性剂的 HLB 值计算取得了满意结果，而对其他类型的表面活性剂的适用性并不是很好。

当要求迅速知道表面活性剂的 HLB 值，但又无数据可查时，可根据表面活性剂在水中的溶解情况，估计 HLB 值的范围，故这种方法也称为溶解度法。表 8－8 就是应用溶解度法对 HLB 值估计的结果。

表 8－8 HLB 值的估计范围

表面活性剂在水中的性状	HLB 值范围
不分散	1～4
分散不好	3～6
强烈搅拌后可得乳状分散体	6～8
稳定的乳状分散体	8～10
半透明至透明分散体	10～13
透明溶液(完全溶解)	13 以上

此外，如果将非离子型表面活性剂相混合，则混合表面活性剂的 HLB 值等于各表面活性剂相应 HLB 值与其质量分数乘积的加和。若以 A 和 B 代表两种非离子型表面活性剂，W_A，W_B 分别为它们在混合物中的质量分数，则：

$$HLB_{A,B}=HLB_A\cdot W_A+HLB_B\cdot W_B \qquad (8-35)$$

表 8－9 列出了一些表面活性剂的 HLB 值。通过研究进一步发现，表面活性剂的 HLB 与其应用性能之间有如表 8－10 所列或图 8－14 所示的关系。但是，由于目前确定 HLB 值，依然是仅从表面活性剂的结构出发，而不考虑它与水相和油相(或气相、固相)的相互作用，故所得 HLB 值还是相当粗糙的，只能在选择表面活性剂时将其作为参考，不能作为唯一的依据。

从另一方面看，尽管 HLB 值的经验方法还很粗糙，但它毕竟

将表面活性剂亲水性能的描述，由原来的非数概念发展到有数概念。虽然它还不能准确预示表面活性剂的选择，但根据它的大小按预期性能选择乳化剂、增溶剂和润湿剂等，可以大大减轻实验的工作量。由此可见，对 *HLB* 值问题的研究有着重要的应用背景和现实意义。正是因为如此，近年来有不少科学工作者，致力于 *HLB* 值理论的探讨和研究工作。

表 8－9　一些常见表面活性剂的 *HLB* 值

表　面　活　性　剂	商品名称	*HLB*
石蜡		0
油酸		1
失水山梨醇三油酸酯	Span　85	1.8
失水山梨醇硬脂酸酯	Span　65	2.1
失水山梨醇单油酸酯	Span　80	4.3
失水山梨醇单硬脂酸酯	Span　60	4.7
聚氧乙烯月桂酸酯－2*	LAE－2	6.1
失水山梨醇单棕榈酸酯	Span　40	6.7
失水山梨醇单月桂酸酯	Span　20	8.6
聚氧乙烯油酸酯－4	OE－4	7.7
聚氧乙烯十二醇醚－4	MOA－4	9.5
双十二烷基二甲基氯化铵		10.0
十四烷基苯磺酸钠	ABS	11.7
油酸三乙醇胺	FM	12.0
聚氧乙烯壬基苯酚醚－9	OP－9	13.0
聚氧乙烯十二胺－5		13.0
聚氧乙烯辛基苯酚醚－10	Triton X－100(TX－10)	13.5
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	Tween　60	14.9
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween　80	15.0
十二烷基三甲基氯化铵	DTC	15.0
聚氧乙烯十二胺－15		15.3
聚氧乙烯失水山梨醇棕榈酸单酯	Tween　40	15.6
聚氧乙烯硬脂酸酯－30	SE　30	16.0
聚氧乙烯硬脂酸酯－40	SE　40	16.7
聚氧乙烯失水山梨醇月桂酸单酯	Tween　20	16.7
聚氧乙烯辛基苯酚醚－30	TX－30	17.0
油酸钠	钠皂	18.0

表　面　活　性　剂	商品名称	*HLB*
油酸钾	钾皂	20.0
十六烷基乙基吗啉基乙基硫酸盐	阿特拉斯 263	25～30
十六烷基硫酸钠	AS	40

* 表中表面活性剂后的阿拉伯数字代表聚氧乙烯基数目。

表 8－10　不同用途的表面活性剂的 *HLB* 值范围

HLB 值范围	主　要　用　途
1～3	消泡剂
3～6	油包水型(W/O 型)乳化剂
8～18	水包油型(O/W 型)乳化剂
12～15	润湿剂
13～15	洗涤剂
15～18	增溶剂

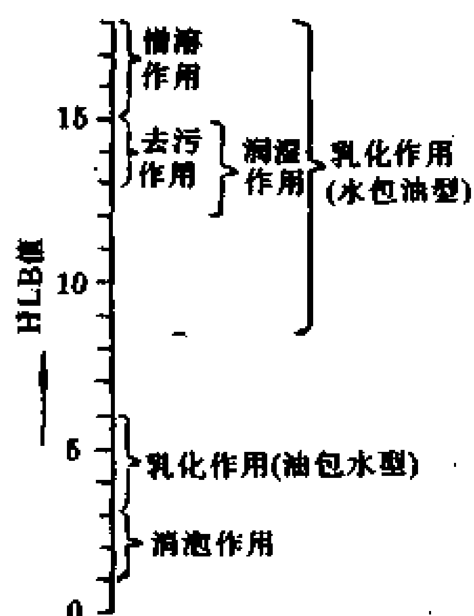


图 8－14　表面活性剂的 *HLB* 值与性能的对应关系

习　题

8－1 表面活性剂分子为什么会在溶液表面上吸附?

8－2 有一浓度很稀的表面活性剂水溶液，在 298K 时用快速移动的刀片刮取溶液的表面，测得表面活性剂的表面过剩浓度 $\Gamma_2^{(1)}=3\times10^{-10}\text{mol}\cdot$

cm^2。已知 298K 时纯水的表面张力为 $72\times10^{-3}N\cdot m^{-1}$。试计算该表面活性剂水溶液的表面张力。

8－3 试述表面活性剂水溶液的一些物理化学性质随浓度而变化的规律。

8－4 非离子型表面活性剂的溶度为什么随温度升高而降低？

8－5 列表说明影响表面活性剂临界胶束浓度的因素。

8－6 增溶作用与溶解及乳化的主要区别是什么？影响增溶作用的主要因素有哪些？

8－7 聚氧乙烯(10)壬基苯酚醚 $C_9H_{19}-C_6H_4-O\leftarrow CH_2CH_2O\rightarrow_{10}H$ 是一种非离子型表面活性剂。

(1) 试计算它的 *HLB* 值；

(2) 由算得的 *HLB* 值和表 8－9(或图 8－14)估计该表面活性剂具有什么性能或作用。

8－8 试以计算 *HLB* 值的基数法，计算 $C_{15}H_{31}SO_4Na$ 的 *HLB* 值。

9 表面活性剂在固—液界面上的吸附及其应用

9.1 引　　言

由于液体表面上的分子受力不对称，所以其表面积总是倾向于缩成最小。从热力学的角度来看，任何纯物质的表面，在一定的状态下，其吉氏函数 G 等于它的表面张力 σ 与表面积 As 这二者的乘积。显然，液体表面的缩小，减少了它的表面吉氏函数。

固体与液体的一个显著不同是，固体的分子或原子几乎不能移动。因此，固体表面上的分子或原子，虽然受力也不对称，但表面很难变形或缩小，故固体的表面总是凹凸不平、很不均匀。当然，固体的分子或原子不易移动，并不是绝对的，当条件变化时，情况会随之变化。如在高压下，几乎所有金属表面上的原子都会流动。又如，当两种金属紧密接触时，它们的原子可以相互扩散。不过，原子的这种移动现象，需要很长时间才能察觉。

当固体表面很小时，其表面吉氏函数一般也较小。然而，当固体表面十分巨大时，表面吉氏函数将会很大。例如，一整块表面积为 0.26m^2 的二氧化硅固体，其表面吉氏函数约为 0.27J。但当将它分成边长为 10^{-9}m 的正方体颗粒时，表面吉氏函数竟增大 1000 万倍。根据热力学原理，在恒温、恒压和只做体积功的条件下，表面吉氏函数将存在减小的倾向。于是，固体表面吉氏函数的减小，似是可以通过两条途径，即减小表面积或降低表面张力。然而，由于固体表面难以收缩，所以实际上只能靠降低表面张力的途径来达到，这就是固体表面能够产生吸附作用的最根本原因。

固体自溶液中的吸附，情况相当复杂，其吸附理论也不像气体在固体表面吸附理论那样成熟。这是因为它既涉及溶液中的溶质

也涉及溶剂。于是，当将固体放入溶液中，固一液界面必然完全被溶剂和溶质分子所占据。因而固体自溶液中的吸附是溶质分子和溶剂分子对固体表面竞争的结果。由此可见，对于固体自溶液中的吸附问题的研究，应该综合考虑固一液界面层上固体与溶质间的相互作用、固体与溶剂间的相互作用以及溶液中溶质与溶剂的相互作用。

9.2 表面活性剂在固-液界面上的吸附

溶液中的表面活性剂分子可以在固一液界面大量富集，从而显著改变了原来固一液界面的性质。正是因为如此，研究表面活性剂在固一液界面的吸附问题，对诸如洗涤、润湿等许多应用具有重要的实际意义。

由于表面活性剂的化学结构和性质各异，固体表面的结构也非常复杂，这就使固一液界面吸附的情况千变万化，因而人们至今尚不能清楚地认识固一液界面吸附的机理。但对浓度较稀的表面活性剂水溶液，一般认为固一液界面吸附可能有如下的几种方式。

9.2.1 离子对吸附

这种形式的吸附是基于固体表面带有电荷，并且表面上存在未被反离子所占据的空位。于是，表面活性剂离子将吸附于与其电性相反的固体表面空位上，见图 9－1。

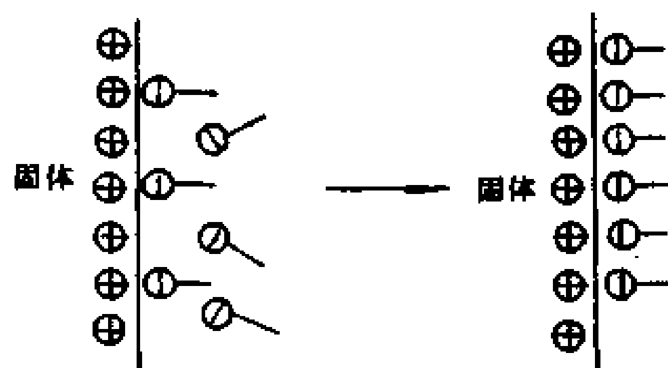


图 9－1 离子对吸附

9.2.2 离子交换吸附

原来吸附在固体表面的反离子被与其电性相同的表面活性剂离子所取代，如图 9—2。显然，此时固体表面的电位基本不发生变化。

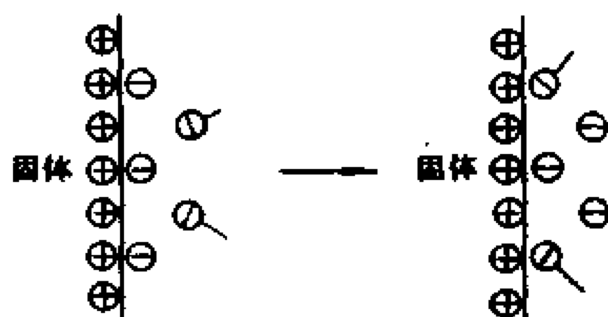


图 9—2 离子交换吸附

9.2.3 形成氢键的吸附

表面活性剂的离子或分子因与固体表面的极性基团形成氢键而发生吸附，如图 9—3 所示。

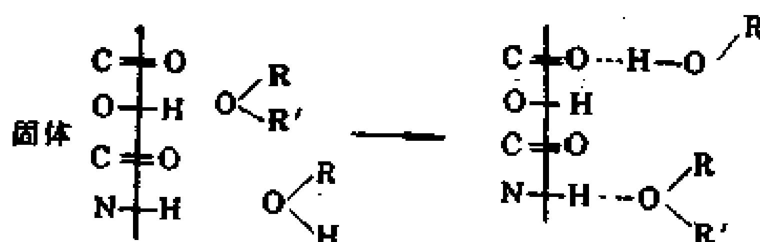


图 9—3 形成氢键的吸附

9.2.4 π电子极化吸附

由于固体表面的性质不均一，当表面活性剂离子是含有多余电子的芳香基团时，它与固体表面的强正电性位置相互吸引，于是由于 π 电子被极化而发生吸附作用。

9.2.5 色散力产生的吸附

事实上，所有的分子间均存在色散力，故在所有形式的吸附中色散力都产生作用。为此，通常也将色散力产生的吸附作为其它形

式吸附的补充。

表面活性剂在固一液界面上的吸附恒温线，一般归纳为三种类型。其中第一种类型，是以十二烷基羧酸钠在硫酸钡上的恒温吸附为代表，其吸附恒温线如图 9—4 所示。一般长链烷基羧酸盐在硫酸钡上的吸附恒温线皆与图 9—4 相似。由于这类吸附恒温线与气体在固体表面吸附的兰缪尔吸附恒温线类似，故可称第一种类型为兰缪尔型。对于这类吸附，根据最大吸附量计算分子所占面积，计算结果大大超过分子的截面积。甚至超过分子的平躺面积。很显然，这一结果除了说明吸附是单分子层以外，也说明分子间存在着相互排斥作用。

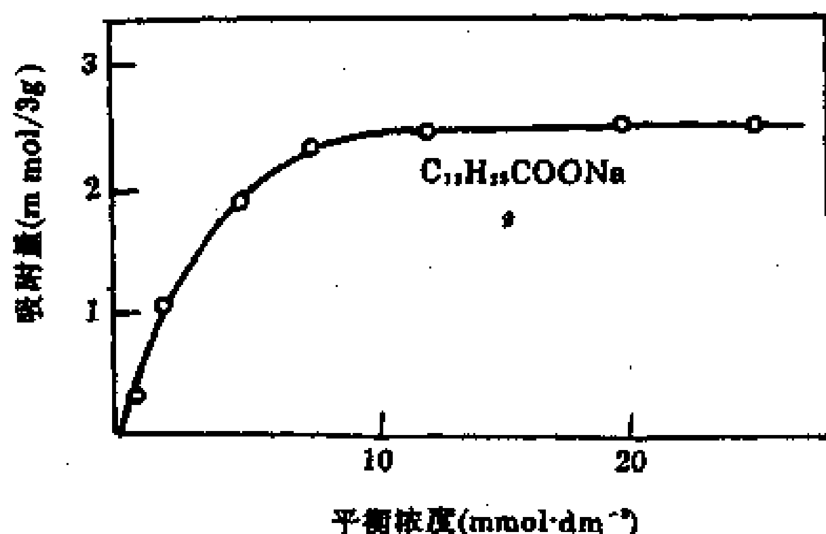


图 9—4 十二烷基羧酸钠在 $BaSO_4$ 上的吸附

如果我们仅从第一类型吸附恒温线与气体兰缪尔吸附恒温线相似这一角度出发，并且提出如下与气体兰缪尔吸附相类似的理论模型要点：

(1) 吸附是单分子层的；

(2) 吸附表面的性质是均一的；

(3) 溶剂与溶质在表面上具有相同的分子面积。吸附量是吸附与解吸达动态平衡的结果。

(4) 溶质和溶剂、溶质与溶质的分子间无相互作用。

根据如上的这些假定，对于第一类型的吸附，不难导出与气体兰缪尔吸附相类似的吸附等温式：

$$\Gamma=\Gamma^{\infty}\frac{c}{c+a} \quad (9-1)$$

式中，Γ 和 Γ^{∞} 分别为单分子层吸附的吸附量和饱和吸附量，单位均是 $mol \cdot g_{固体}^{-1}$ 或 $mg \cdot g_{固体}^{-1}$；c 为表面活性剂的体相浓度，单位是 $mol \cdot dm^{-3}$；a 为吸附常数，单位是 $mol \cdot dm^{-3}$。

由于实际系统并不完全满足上述假设，故式(9—1)仅是第一类型吸附的近似描述。

第二种类型的吸附，如十二烷基硫酸钠在石墨化炭黑上的吸附，其吸附恒温线如图9—5所示。戊酸、己酸以及十二烷基氯化铵在碳黑上的吸附也都与此相似。由于这类吸附恒温线类似于气体的BET吸附恒温线，故亦可称BET型吸附。它的恒温线的特点是在达到吸附平衡之前，出现了两个台阶式变化。根据最大吸附量计算吸附分子的所占面积，计算结果都小于吸附分子本身截面积。这个结果表明，第二种类型的吸附确为多分子层吸附。当然，这里所

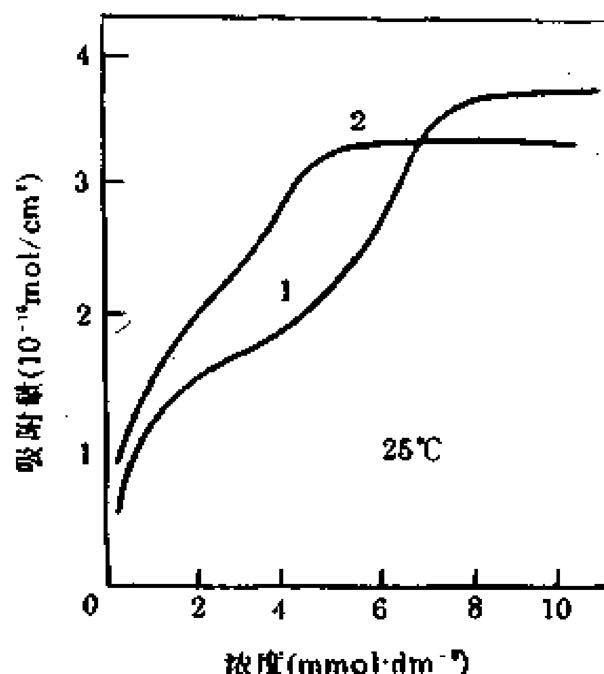


图9—5 表面活性剂在石墨化炭黑上的吸附

1. $C_{12}H_{25}SO_4Na$； 2. $C_{12}H_{25}OC_2H_4SO_4Na$

说的多分子层吸附，并不是说表面任何局部的吸附都是多分子层的。这是因为固体表面是不均一的，在它的活性中心，首先进行第一层吸附，接着进行第二层、第三层……吸附，而在另一些局部，可

能不存在活性中心，因而也就不会有分子的吸附。

第三种类型的吸附，如十二烷基硫酸钠在石墨上的吸附，其吸附恒温线如图 9－6 所示。由图可见，这类吸附比较复杂。在较小的浓度范围，类似于多分子层的 BET 吸附。但到达某一浓度时，吸附量出现极值，随后再转而下降。对于吸附量下降的现象，很难再用吸附的概念进行解释。有的研究者把这种现象的起因归结于在浓度较大时表面活性剂形成胶束，从而降低了溶液的有效浓度。尽管目前对这类吸附的看法仍不一致，但有一点是值得注意的，即极值点所对应的浓度与表面活性剂的 *CMC* 基本一致。

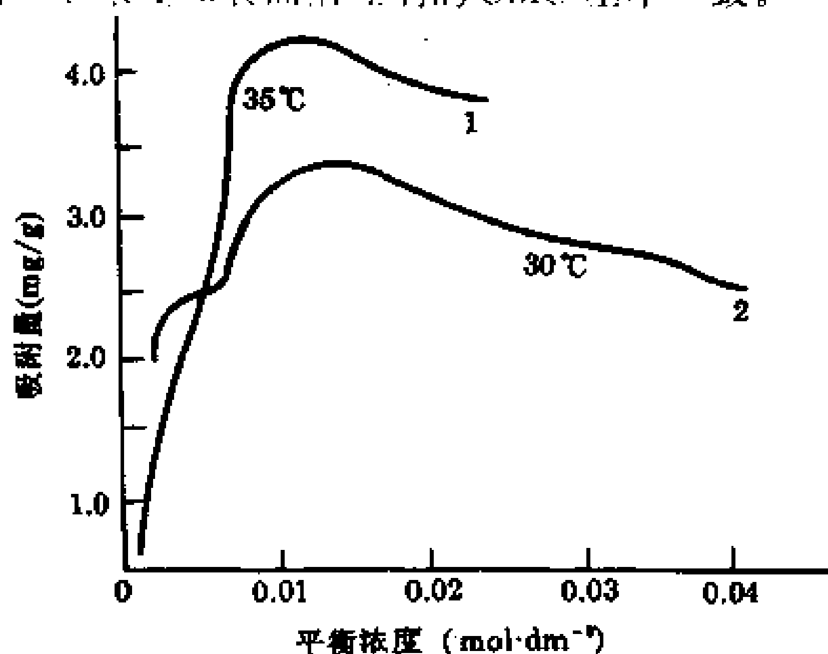


图 9－6 表面活性剂在石墨上的吸附

1. $C_{13}H_{27}COOK$； 2. $C_{12}H_{25}SO_4Na$

9.3 影响表面活性剂在固－液界面吸附的因素

表面活性剂在固－液界面的吸附，不但涉及到表面活性剂和固体表面的性质，也涉及到溶剂的性质和环境条件。现在将其中一些主要的影响因素归纳如下。

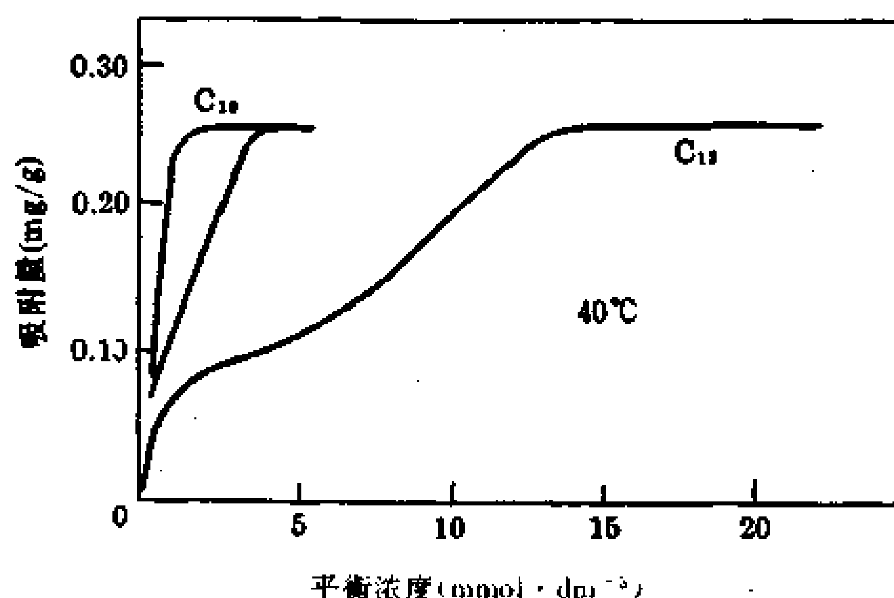
9.3.1 温度的影响

对于气体在固体表面上的物理吸附，吸附量总是随着温度的

升高而下降。但是，对于表面活性剂在固一液界面上的吸附，温度对离子型和非离子型表面活性剂吸附量的影响是不同的。对于离子型表面活性剂，其表面吸附量随温度升高而降低。这是因为温度升高时，表面活性剂的溶度增大，于是产生了表面活性剂分子由固一液界面向溶液体相的转移，直至达到新的吸附平衡。对于非离子型表面活性剂，其溶度随温度升高而下降，因此，在已达吸附平衡的系统中，随着温度的升高，将发生非离子型表面活性剂分子由溶液体相向固一液界面的转移，使吸附量逐渐增加，直至再次达到吸附平衡。

9.3.2 表面活性剂碳氢链长的影响

图 9—7～图 9—9 是碳氢链长不同的表面活性剂同系物在不



平衡浓度(mmol·dm⁻³)

图 9—7 脂肪胺盐酸盐($C_nH_{2n+1}NH_2$ HCl)

在氧化铝上的吸附恒温线

同固体吸附剂上的吸附恒温线。从这些图中可以看出，在较稀的溶液浓度范围，不论表面活性剂的类型如何，也不论吸附剂的性质如何，表面活性剂同系物中碳氢链愈长者愈易于吸附，在相同溶液浓度下，其吸附量亦愈大。这一普遍规律十分重要，尤其在表面活性剂的应用中有重要意义。

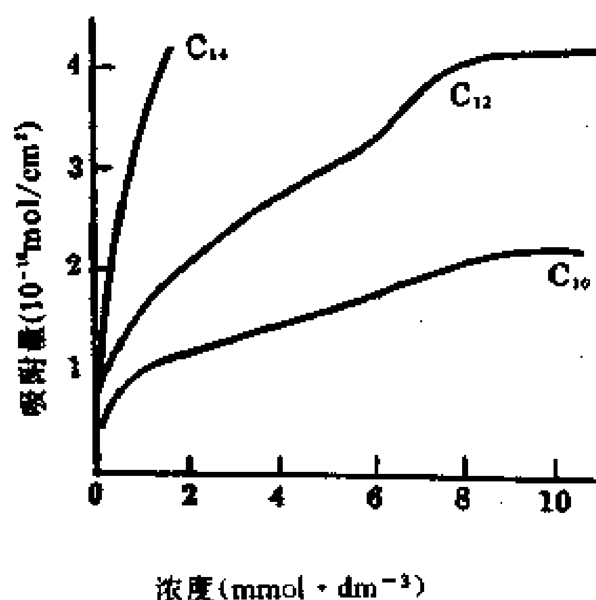


图 9－8　烷基硫酸钠($C_nH_{2n+1}SO_4Na$)
在石墨上的吸附

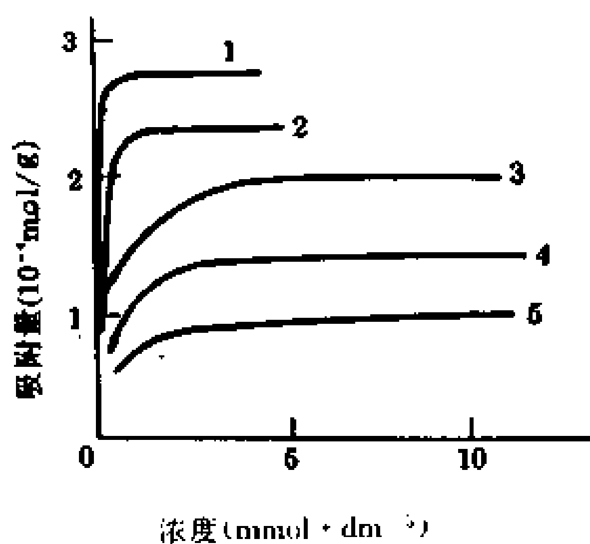


图 9－9　$RO(C_2H_4O)_6H$ 在石墨化
炭黑上的吸附

R 分别为：1. $C_{12}H_{25}$—；　2. $C_{10}H_{21}$—
3. C_8H_{17}—；　4. C_6H_{13}—；5. H—

9.3.3 吸附剂的表面性质影响

这里可以通过一个实例说明吸附剂的表面性质对吸附的影响作用。氧化铝是带有极性的，在中性溶液中，由于它的固体表面呈负电性，对阳离子表面活性剂的吸附能力要高于阴离子表面活性剂。若以硝酸钍溶液对氧化铝进行处理，使其表面呈正电性，则此时氧化铝表面对阳、阴离子型表面活性剂的吸附能力与处理之前的吸附情况正好相反。而非极性的碳黑，对于阳、阴离子型表面活性剂的吸附能力都很弱。由此可见，吸附剂的吸附性能与由其极性所决定的表面性质有关。

9.3.4 溶液的酸碱性和无机盐的影响

由于表面活性剂在固一液界面的吸附是由固体的表面性质、表面活性剂的特性及溶液性质所决定，故溶液的酸碱性即 pH 值将对吸附作用产生影响。例如，对于氧化铝、二氧化钛及羊毛等固体吸附剂，在溶液的 pH 值较高时，易吸附阳离子型表面活性剂，而在 pH 值较低时，易吸附阴离子型表面活性剂。这是因为吸附剂在不同 pH 值的溶液中，表面性质发生了变化。也就是说，在高 pH 值的溶液中，吸附剂表面呈负电性，而在低 pH 值的溶液中呈正电性，可见这类吸附剂两性的表面电性质是由溶剂的酸碱性决定的。

在离子型表面活性剂溶液中加入无机盐，可使其 *CMC* 值降低，在固一液界面上更易吸附，并且最大吸附量也有增加。

9.4 表面活性剂的润湿和渗透作用

由于表面活性剂在固一液界面的吸附，它的分子在固体表面整齐地定向排列而形成吸附层，使固体表面的润湿性能发生转化。这种转化作用在实际应用中相当重要。

表面活性剂对固体表面润湿性能的转化有两种不同的情况。一种情况是，在亲油固体表面上吸附的表面活性剂分子，其亲油基

朝向固体表面，亲水基朝向水溶液。于是，使原来的亲油固体表面转化为亲水的固体表面，从而降低了液一固之间的接触角。这样，便可将原来的不润湿或粘附润湿转化为润湿或铺展。例如，水很难润湿和渗透未经脱脂处理的棉花，但在水中加入表面活性剂后，却极易渗透。这是由于加入了表面活性剂后，降低了液一固之间的接触角或者进一步使得铺展系数 $\varphi>0$。实际上，所谓渗透就是水在纤维上铺展润湿的结果。

另一种情况与前一情况正好相反，即在亲水固体表面吸附的表面活性剂分子，其亲水基朝向固体表面，亲油基朝向水溶液中。于是，原来亲水的固体表面转化为亲油的固体表面，其结果增大了固一液接触角，使原来的液一固润湿转化为不润湿。综合以上两种情况，可以把因表面活性剂的固一液界面吸附而导致的润湿情况改变称为表面活性剂的润湿转化作用，并以图 9—10 表示之。

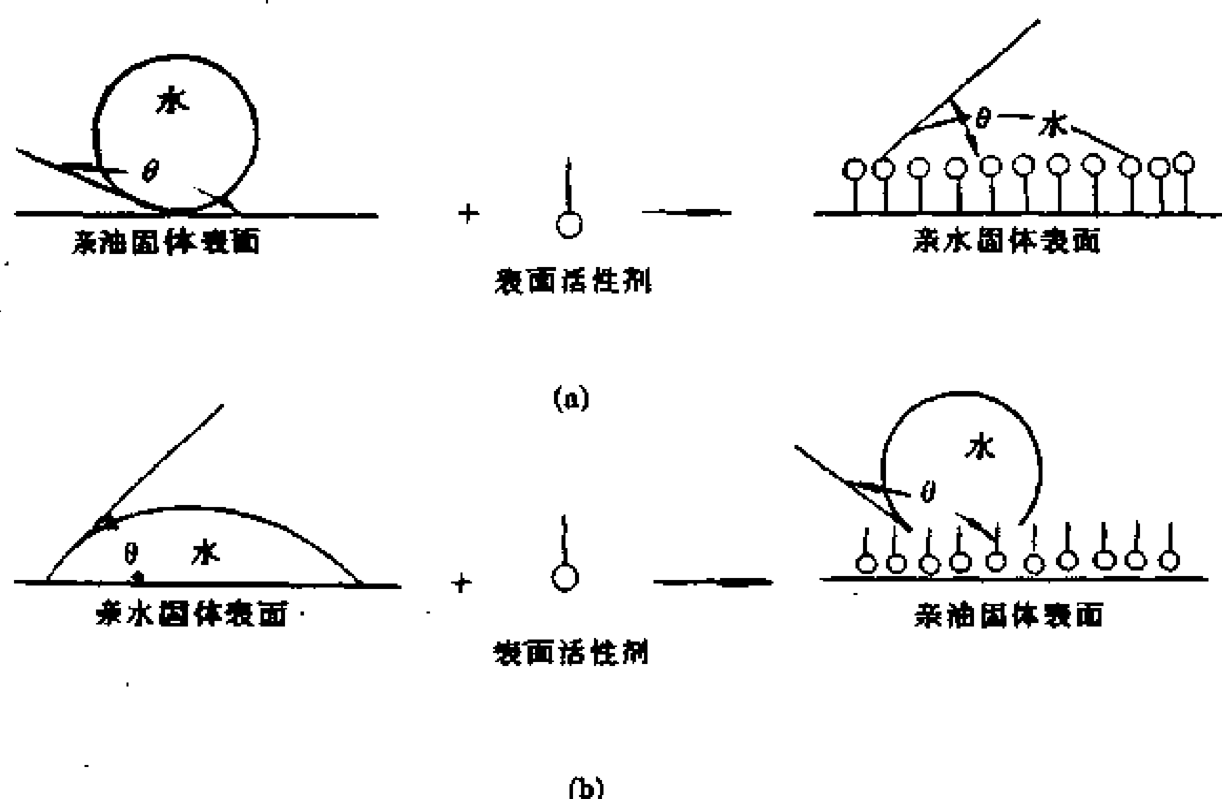


图9—10 润湿转化作用

(a)润湿转化；(b)反润湿转化

由于润湿转化和反润湿转化正好相反，故实现两种转化的表面活性剂应该是有差异的。在反润湿转化中，要求表面活性剂分子

取代已占据亲水固体表面的极性水分子。因此，这样的表面活性剂分子应在固体表面有很强的吸附性能，或者说这将要求表面活性剂分子有特殊的结构。例如，氯化十二烷基吡啶



可以作为反润湿转化的表面活性剂，它在水溶液中离解的阳离子与亲水固体表面有很强的吸附能力。这样，其亲水基便朝向固体表面，亲油基朝向水溶液中。

在润湿转化中所用的表面活性剂称为润湿剂。根据经验，在表面活性剂的同系物中，分子愈小，即碳氢链愈短，其润湿和渗透作用愈好。另一方面，若表面活性剂的分子大小相同，则有分支结构者，其润湿和渗透性能较好。可见，在水溶液中，分子小且有高支链的表面活性剂可以作为性能优良的润湿剂。但必须注意，对于带有电性的基质，不能使用与基质电性相反的离子型表面活性剂作为润湿剂，通常是以阴离子型及非离子型的表面活性剂作为润湿剂。如，琥珀酸二脂磺酸钠(即OT，亦即1292)，油酸丁酯硫酸钠。十二烷基苯磺酸钠。十二烷基硫酸钠及烷基萘磺酸钠等离子型表面活性剂都是常用的润湿剂。而常用的润湿剂聚氧乙烯(10)异辛基苯酚醚是非离子型的表面活性剂。

9.5 润湿和渗透作用的一些应用

9.5.1 矿物的泡沫浮选

矿物的泡沫浮选问题早在1915年左右开始研究。简单地说，泡沫浮选就是液体中的矿石粒子吸附在气泡上而被泡沫带上液面。

在贵重金属的矿石中，金属的含量往往都很低，并且一般是以硫化物的形式存在。因此，在金属的冶炼之前，首先要用浮选的方法提高矿石的品位。浮选法的基本原理和步骤是，先将粗矿石磨成

细粉并放入水中，再以磺原酸盐(ROCSSNa)等作为选矿剂(促聚剂)，对已被水润湿的细矿粉进行处理。其目的在于使矿粉中的金属硫化物粒子表面吸附表面活性剂分子。由于金属硫化物粒子原来是亲水的，故被吸附的表面活性分子的亲水基朝向粒子表面，而亲油基朝向水中。若选矿剂用量适当，最后会在固体粒子表面形成一层亲油性很强的薄膜。这样，就使矿物粒子表面由原来的亲水性变为憎水性。当然，对于矿石粒子表面润湿性能的转化，也可以等价地认为，由于粒子表面吸附了表面活性剂分子，使得液一固间的接触角 θ 增加，θ 增加后的粒子暴露在气体中的部分也随之增加，见图 9－11。此后，在选矿槽中加入起泡剂，用搅拌或通入空气的方法产生气泡。这时表面已呈憎水性的粒子将附着在气泡上升至液面，见图 9－12。然后再经收集、消泡而被浓缩，达到了提高矿物

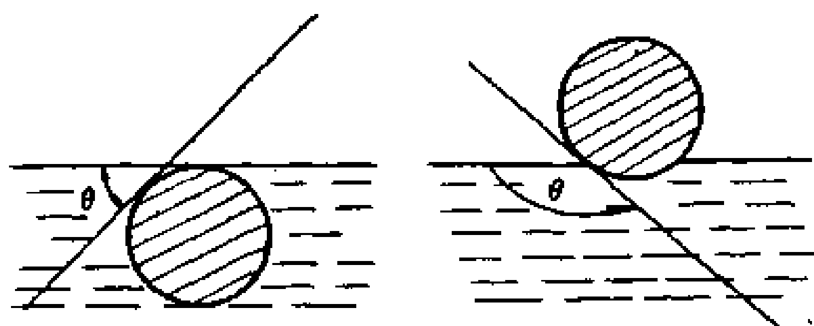


图 9－11　接触角与固体粒子在液面上的位置

品位的目的。而那些亲水性的矿渣及泥土，则依然留在水底。这里顺便指出，早在人们开始研究浮选问题时，并没有从接触角的概念阐述浮选法的原理，因为接触角的重要性只是在 1919 年左右才得到普遍承认。

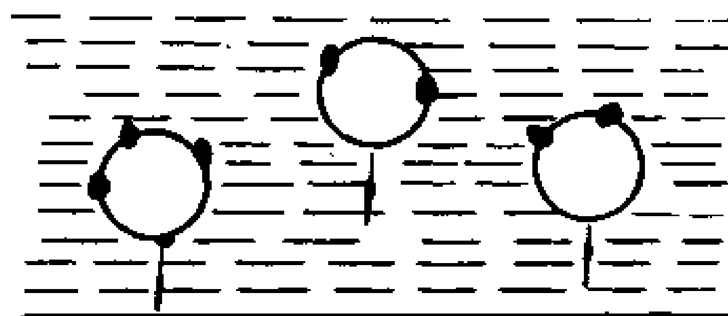


图 9－12　粒子附着在气泡上升至液面

9.5.2 提高农药的使用效果

农药的灭虫效果，一是在于农药本身的杀虫作用，二是在于农药的使用效果，而后者则涉及到表面活性剂的润湿作用。当将含有润湿剂的农药药剂溶液喷洒于植物和昆虫表面后，它们的表面由于吸附了表面活性剂分子，于是增强了枝叶及昆虫表面的润湿性，易于药剂溶液在其上铺展开来。这样，当药剂溶液中的水分蒸发后，便在枝叶及昆虫表面留下药剂，从而提高了杀虫效果。

9.5.3 残油开采

在石油的开采中，先是新油井自动产油，当油压降低到一定程度再用泵抽油，直至不经济为止。于是又在油井周围钻一些注水井，将水注入地层，再抽出油水混合物，同样至不经济为止。经过二次采油后，地层中仍有30%～50%的残油有待第三次开采。这些残油一般是存在于多孔性砂岩的毛细管中，原油与砂石表面的接触角一般都大于水和砂石的接触角。因此，可通过水井向地下砂岩层注入表面活性剂的水溶液，进一步提高砂石的润湿性能，把粘附于砂石上的石油驱赶下来，并增溶于表面活性剂的胶束中，然后将油水混合物用泵抽出。

9.5.4 渗透作用

渗透作用实际上是润湿作用的一个重要应用，它主要用于印染和纺织工业中。

由于织物的表面积很大，不能迅速达到润湿平衡，常用渗透力作为它润湿性能的度量指标。渗透力的大小可用沉降法进行测定。即在25℃下，取5g未经煮练的棉纱束，下挂一定质量的法码，然后将它们一起浸入一定浓度的表面活性剂溶液中，测定因润湿而沉降的时间，沉降时间愈短，表示织物的渗透力愈强。但必须注意，织物渗透力与表面活性剂的特性及浓度有关，因此在测定渗透力时既要明确所用的表面活性剂，也要确定表面活性剂溶液的浓度。

在织物的染色过程中，必须在染料溶液或染料分散液中添加作为渗透剂的表面活性剂，以增加织物的渗透力，使染料均匀地渗透到织物中去，达到匀染的目的。同样，在织物的漂白、棉布的丝光、树脂整理等工艺过程中，为使相应溶液均匀地渗透织物，都必须在溶液中加入适当的表面活性剂，改善织物的润湿和渗透性能。

9.5.5 反润湿的实例

反润湿与润湿相反，实际上反润湿就是防水。在反润湿过程中加入表面活性剂的目的在于增大液一固间的接触角。

用甲基氯硅烷对纸张和织物进行处理，可使它们与水的接触角 θ 增大，从而表面由亲水性转化为亲油性。经这样处理后的纸张不但能为苯及石蜡油等烃类物质所润湿，而且能允许它们通过，但水却被阻止。因此，若将经如此处理过的和未经处理的滤纸配合使用，不需要倾滤就能将油水混合物分离。

铜质冷凝管用微量的十八烷基二硫化物（$C_{18}H_{37}S \cdot SC_{18}H_{37}$）处理后，其管壁由亲水性变为憎水性。当水蒸气在其上冷凝时形成微滴并沿管壁落下，从而使大部分表面不被液膜所覆盖，可将热交换效率提高十倍左右。

9.6 表面活性剂的洗涤作用

在表面活性剂溶液中，自固体表面去除污垢的洗涤过程涉及到润湿、分散、起泡、增溶及乳化等各种作用。虽然洗涤已有悠久的历史，但由于过程的复杂性，迄今对它的本质还不十分了解。

最早作为洗涤剂的肥皂，是由动、植物油脂和苛性碱皂化而成的。由于它在酸性溶液中生成不溶性的脂肪酸，在硬水中与 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等离子生成不溶的脂肪酸盐，这一方面影响了它的使用效果，另一方面，不溶物也会污染被洗涤的表面。自合成洗涤剂（如烷基苯磺酸钠等离子型表面活性剂和聚氧乙烯等非离子型表面活性剂）出现以后，因为它具有良好的去污能力，并且对污垢具有分散

及悬浮作用，使之不能再次沉积于被洗涤的固体表面，故它在很大程度上代替了肥皂的使用。

一般来说，污垢包括油脂污垢和尘土污垢。至于由油脂包住尘土形成的混合污垢，因其表面性质与油脂污垢没有显然的差异，故仍属油脂污垢 。去除污垢的洗涤作用涉及到固体表面、洗涤剂、溶剂和污垢表面的性质，其机理相当复杂。但从宏观上看，我们可以把洗涤作用视为固体表面、污垢、洗涤剂及介质相互作用的结果。因此，可用下面的关系式表示洗涤过程：



物品·污垢＋洗涤剂⇌物品·洗涤剂＋污垢·洗涤剂

从这里可以看出，洗涤过程是基于洗涤剂在物品—溶液界面及污垢—溶液界面的吸附。如果从粘附的角度考察洗涤作用(如图 9—13 所示)，则可根据下列公式进行讨论：

$$W_a = \sigma_{D-W} + \sigma_{S-W} - \sigma_{S-D} \qquad (9-2)$$

式中，W_a 为污垢与固体表面的粘附功；D、S 及 W 分别代表污垢、物品及介质水。

由此可见，污垢的去除取决于三种界面张力 σ_{D-W}、σ_{S-W} 以及 σ_{S-D} 综合作用的结果。换句话说，污垢的去除与否是由粘附功的大

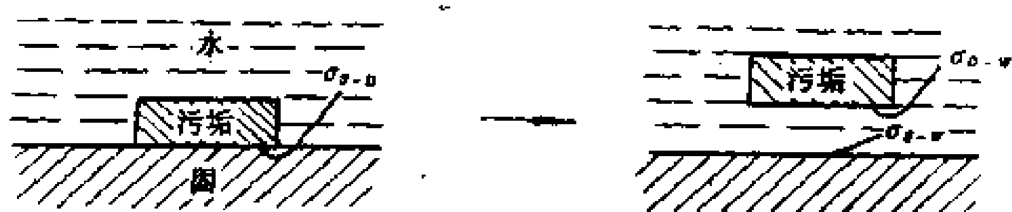


图 9—13　粘附的污垢自固体表面脱离

小决定的。当向水中加入洗涤剂，洗涤剂分子将在界面进行吸附，并且其亲油基朝向物品表面和污垢表面，从而使 σ_{D-W} 和 σ_{S-W} 显著减小，因而 W_a 显著降低。于是，在搅拌或揉搓作用下，污垢自固体表面脱落，并分散、悬浮于介质中，尔后增溶于表面活性剂的胶束中。此时，在干净的固体表面上也已形成表面活性剂分子的吸附膜，并且其憎油基朝向溶液，这便防止了洗下的污垢重新在干净表面上的沉积，最后经水冲洗完成洗涤过程。图 9—14 是洗涤去污机

理的示意图，它表示固体表面上粘附的污垢，是如何经洗涤而被去除的。

通过以上对洗涤过程的分析可以看到，只靠水洗涤是不能达

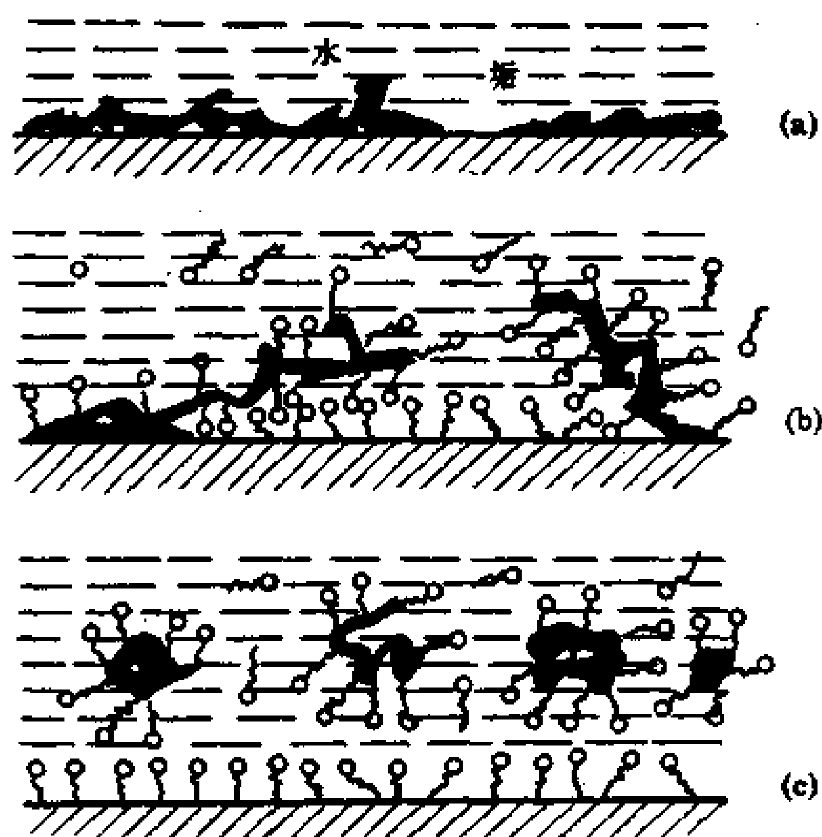


图 9－14 洗涤去污原理示意图

到去污目的的，洗涤剂在此过程中起了关键作用。因此，合成和选用洗涤剂应该从以下几个方面进行考虑：

（1）必须具有良好的润湿性能，能够与被清洁的表面充分接触。

（2）能够显著降低 σ_{O-W}和 σ_{S-W}，这是优良去污能力的前提。

（3）有一定的起泡能力，且能使污垢分散和增溶。

（4）在洗涤过程中能于洁净固体表面形成表面活性剂分子的保护膜，防止污垢的重新沉积。

以上的几个因素，实际上也是一种优良的洗涤剂所应具备的特性或条件，同时也是研究洗涤作用影响因素的依据。

合成洗涤剂是多成分的混合物，其中作为重要成分的表面活性剂只占 10%～30%。但若只用所含的表面活性剂进行洗涤，则

不会有好的洗涤效果，只有含助洗剂 30%～80%的洗涤剂才会有明显的去污能力。助洗剂包括无机助洗剂和有机助洗剂两种。无机助洗剂主要是无机盐，如硫酸钠、碳酸钠、三聚磷酸钠（$Na_5P_3O_{10}$）。焦磷酸钠（$Na_4P_2O_7$）以及硅酸钠等。有机助洗剂有羧甲基纤维素钠盐等。

硫酸钠等无机盐助洗剂，能够降低表面活性剂的 *CMC* 值，提高表面活性，并且能促使表面活性剂在被洗涤表面和污垢颗粒表面吸附，增强粒子的分散和稳定，防止污垢重新沉积下来。碳酸钠的作用主要在于调节溶液的 pH 值，增强表面活性剂在碱性条件下的去污效果。硅酸盐除了调节溶液的 pH 值外，还是洗涤剂的防腐剂。三聚磷酸钠是一种性能最为优良的助洗剂，它能与水中的多价金属离子螯合，避免这些离子与离子型表面活性剂生成不溶性污垢在洗涤物表面沉积。至于有机助洗剂羧甲基纤维素钠盐，它是一种优良的污垢悬浮剂，并且对洗下的污垢有很好的分散作用。

习　　题

9－1 已知水－石墨系统在 298K 时，水的表面张力 $\sigma_{g,l}=0.072\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，测得水与石墨的接触角为 90°。据此求水与石墨的粘附功和铺展系数。

9－2 若要改变固体表面的润湿状况，最有效的措施是什么？

9－3 影响表面活性剂在固－液界面吸附的因素有哪些？

9－4 由杨氏方程可知，$\cos\theta$ 正比于（$\sigma_{g,s}-\sigma_{l,s}$）。因此，加入能吸附在固－液界面的表面活性剂应降低 $\sigma_{l,s}$，从而增加（$\sigma_{g,s}-\sigma_{l,s}$），结果使 θ 变小。但在浮选系统中加入此种表面活性剂后却使 θ 增大。试说明开始的说法有何错误？

9－5 一种性能优良的洗涤剂应具备哪些条件？

10 乳状液和泡沫

10.1 概　　述

乳状液和泡沫均是在表面活性剂存在下，一种流体分散在与之不互溶或部分互溶的另一种流体中所形成的系统。由于分散成的液珠或气泡的平均直径一般在 0.1μm 以上，因此，它是一个粗分散系统，而从相的概念出发，它又是一个多相分散系统。如果两种流体均是液体，则所形成的多相分散系统就是乳状液。若将乳状液的液体分散相以气相代替，就得到泡沫。与乳状液不同的是，不论分散相与介质的体积比如何，泡沫的介质总是液体。在多相分散系统中，相界面是十分巨大的，故界面吉氏函数也很大，因此，乳状液和泡沫均属于不稳定的热力学系统，之所以它们还能稳定存在，几乎毫无例外地是由于使用了表面活性剂的缘故。基于乳状液和泡沫不但具有相似的系统特征，而且具有一些相似的性质，故在本章中将二者放于一起进行阐述。

乳状液和泡沫在自然界、工业生产和日常生活中是经常遇到的。曾在增溶作用的应用中提到过，高分子工业中以乳液聚合法合成橡胶。实际上，它就是先将高分子单体原料分散于水中形成乳状液，然后在催化剂存在下进行悬浮聚合。这不但工艺条件容易控制，而且提高了生产效率。在农药的使用中，一般将农药和水配制成乳状液，这不但节约农药，而且提高了农药的使用效果。又如人们在做菜时，将生菜突然放进烧热的油中，其主要目的之一是将油脂乳化，因为乳化后的油脂便于人体吸收。然而，乳状液对生产实际也有不利的一面。例如，原油一般是少量水分散在油中的乳状

液，这将给直接炼制带来困难，故在炼制前必须进行破乳和脱水处理。同样，泡沫的应用也非常广泛。如矿物的泡沫浮选法，就是利用泡沫的作用提高贵重金属矿石的品位。此外，在啤酒、糖果、泡沫塑料等生产过程中，均使用表面活性剂促使泡沫的形成，使生产得以顺利进行。但是，生产上也有许多场合必须避免泡沫的生成。如在抗菌素的发酵生产中，由菌种和蛋白胨、大豆油组成的液体（实际是悬浮体）会愈来愈粘稠。为了维持生化反应的进行，必须通入空气，但这样又会形成大量泡沫，此时常用大豆油或泡敌消泡，以使发酵正常进行。

这里顺便指出，人们往往根据起泡能力和泡沫的多少判断洗涤剂的优劣，其实这种评判方法是不全面的。当然一般的表面活性剂都能使溶液的表面张力降低，有利于气泡的形成，故据起泡多少进行判断有一定的依据。然而像非离子型表面活性剂，一般都有好的洗涤效果，却并非是好的起泡剂，特别是低泡洗涤剂更是如此。因此，根据洗涤的综合效果看洗涤剂的优劣，才是较为全面的。

如上所述，乳状液和泡沫与工业生产和生活实际有着密切的关系，因此，研究乳状液和泡沫的形成、性质及破坏是非常重要的课题。

10.2 乳状液的类型及其物理性质

10.2.1 乳状液的类型

乳状液是一种或几种液体分散在与之不互溶或部分互溶的另一种液体中而形成的系统。由于它具有多相及聚结不稳定性的特点，此与胶体系统极为相似，故常将它纳入胶体化学的内容。在乳状液中，分散液珠的直径一般大于 0.1μm，故它的分散度在胶体中并不算高。形成乳状液的两种液体，其中一种通常是有极性的水或者水溶液，而另一种液体则通常是非极性物质，通称为“油”。乳

状液中以分散液珠存在的一相称为内相或分散相，也称不连续相，而将另一相称为外相或分散介质，也称连续相。习惯上，按照液体的特性将乳状液分成两种类型：

(1) 油/水型　称为水包油型乳状液，以符号 O/W 表示。由于它是油在水中，如图 10－1(a)所示，故油是内相，水是外相。例如，牛奶就是奶油分散在水中的乳状液。

(2) 水/油型　称为油包水型乳状液，以符号 W/O 表示。因为它是水在油中，如图 10－1(b)所示，故水是内相，油是外相。例如：原油就是水分散在油中的乳状液。

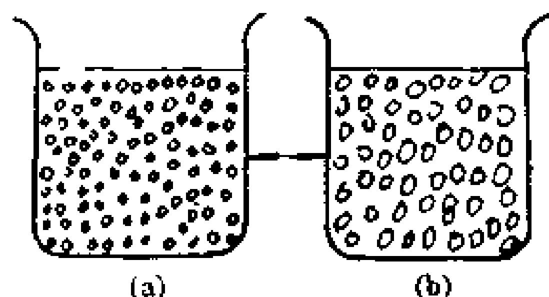


图 10－1　乳状液的两种类型

(a)油在水中，O/W；(b)水在油中，W/O

一般来说，可用分散法制备乳状液，但由常识知道，即使经剧烈搅拌，苯和水亦不能形成稳定的乳状液，因为搅拌一旦停止，苯和水就立即分离。但如向其中加一点肥皂，搅拌后即形成稳定的乳状液。于是，人们通常把能起乳化作用并能提高乳状液稳定性的物质称为乳化剂，乳化剂的存在是形成乳状液的必要条件。当然，由于 W/O 和 O/W 两种乳状液的形式不同，因此，乳化剂也相应地分为两种类型，即油包水及水包油型乳化剂。

虽然水包油型和油包水型乳状液的内相和外相液体的极性正好相反，但它们却有非常相似的外观，所以一般难以直接由外观将它们区分，而常采用如下方法对它们进行鉴别。

(1) 染色法　向乳状液中加入少量的油溶性染料，并进行振荡。如果整个乳状液都呈染料的颜色，则乳状液为 W/O 型。若只

是液滴呈染料颜色，则乳状液是O/W型。若改用水溶性染料，则操作方法与上相同，但现象相反。

(2) 稀释法　与乳状液的外相相同的液体能够稀释乳状液，据此可以很方便地鉴别乳状液的类型。其方法为，向乳状液中加入极少的水或油，何者能与乳状液混溶，何者就是乳状液的外相。例如，水能与牛奶混溶，则牛奶的外相是水。

(3) 电导法　O/W型乳状液的导电性能较好，而W/O型的导电性能很差。利用它们的导电性能差异可将它们区分。但应注意，含水量很高及用离子型表面活性剂作为乳化剂的W/O型乳状液，其电导也往往较高。

10.2.2　乳状液的物理性质

乳状液的物理性质是由其类型及分散液珠的大小和数量决定的。下面将从这些因素出发，介绍乳状液的一般物理性质。

1. 乳状液的外观和性状

如果分散相与分散介质的折光率不同，乳状液呈现乳白、不透明状的外观，这也是乳状液这一名称的来因。但是，由于以不同方法制备的乳状液，其内相液珠的大小往往是不同的，故它们的光学性质也随之不同，往往表现为外观随分散度而变化。表10－1列出了乳状液的外观与分散相液珠大小的关系。于是，通常可以根据乳状液的外观，对液珠的大小范围作出大致的判断。

实际上，乳状液液珠大小的下限应为0.1μm，但在表10－1中还列出了液珠大小在0.1μm以下呈半透明或透明状的乳状液。由于其液珠很小，已不再是一般的乳状液，故将它们称为微乳状液，微乳状液的性质与一般的乳状液已经大不相同。

2. 光学性质

当分散相与分散介质的折光率相同时，乳状液呈透明状。但在通常情况下，分散相与分散介质的折光率是不同的。这样，当光线照射到液珠上时，将因液珠的大小不同，发生不同程度的折射、反射和散射现象。若液珠直径远大于入射光的波长，则除了主要发生

表 10－1 液珠大小与乳状液外观的关系

液珠大小	乳状液外观
大颗粒小球	两相可区别
$>1\mu m$	乳白色
$1\sim0.1\mu m$	蓝白色
$0.1\sim0.03\mu m$	灰色半透明
$0.05\mu m$ 和更小	透明

光的反射外，也可能有折射现象。而若直径远小于入射光的波长，则入射光可以完全通过，因此乳状液呈透明状。但当直径略小于入射光波长时，则发生光的散射，乳状液呈灰色半透明状。通常情况下，乳状液液珠的直径分布在 $0.1\sim1\mu m$ 之间，而可见光的波长为 $0.4\sim0.8\mu m$。可见，一般的乳状液对光的反射较为显著，这也就是为什么一般乳状液呈不透明乳白色的原因。至于液珠直径很小的微乳状液，因为入射光可以直接完全通过，所以呈现透明或近于透明的性状。

3. 粘度

乳状液的粘度是一个很重要的性质，它的决定因素较为复杂。一般来说，乳状液的粘度与内相及外相粘度、内相的体积浓度、液珠的大小、乳化剂的性质均有关系。若分散相的浓度不大，则乳状液的粘度主要是由分散介质的粘度所决定。

希柏莱(Sibree)在对水包油型乳状液粘度进行大量研究工作的基础上，提出了一个较为满意的计算乳状液粘度的经验公式：

$$\eta = \eta_0\left[\frac{1}{1-(h\varphi)^{\frac{1}{3}}}\right] \qquad (10-1)$$

式中，η 和 η_0 分别为乳状液和分散介质的粘度；φ 为分散相的体积分数；h 为校正系数，称为体积因子。对于 O/W 型乳状液，h 的值近于 1.3。此外，乳化剂对乳状液的粘度影响也比较大。有的研究者认为，这可能是因为乳化剂进入油相，并与之生成凝胶，或者是水溶液中的胶束对油有增溶作用。

4. 电导

电导亦是乳状液的重要性质之一。前面已提到过，乳状液的电导取决于外相的电导，据此可以确定乳状液的类型。此外，电导也是研究破乳及测定原油中微量水含量的重要而有效的方法。

10.3 乳化剂的选择

前已述及，各种类型的乳状液之所以能够稳定存在，毫无例外地是由于使用了乳化剂。然而，由于可以用作制备乳状液的乳化剂品种繁多，故很有必要在对它们性能区别的基础上，有效地进行选择和使用。

10.3.1 乳化剂的分类

乳化剂的分类方法很多，例如前面提到的，可按乳状液的类型将乳化剂分成 W/O 和 O/W 型两类。在这里，将仅按乳化剂性能和化学性质的不同分类如下：

1. 表面活性剂类

这是最为重要且使用最多的乳化剂。它又包括阴离子型、阳离子型和非离子型三类。尤其是非离子型表面活性剂的乳化剂，因在使用上不受水的硬度影响，也不受溶液 pH 值的限制，故是一种性能优良的乳化剂。同时，由于表面活性剂类乳化剂可以按照乳状液性质的需要进行合成，因此它们的应用有广阔的前景。

2. 高分子乳化剂

高分子乳化剂有天然的动、植物胶及合成的聚乙烯醇等。因为它们的分子量较大，不能在界面上形成整齐的定向排列，故不具有显著降低界面张力的作用。但由于它在界面上的吸附，一方面可在界面上形成机械强度较高的界面膜，另一方面又可以增强分散相与分散介质的亲合力，这便有助于乳状液的稳定。

3. 天然乳化剂

天然乳化剂是使用最早的一类乳化剂，其成份较为复杂。可以用作 O/W 型乳化剂的主要有磷脂类（如卵磷脂）、动物和植物胶

(如阿拉伯胶、明胶)、海藻胶类(如藻朊酸钠)等。可以用作 W/O 型乳化剂的主要有羊毛脂和固醇类(如胆固醇)等。因为天然乳化剂的乳化性能较差,故常与其它乳化剂混合使用。此外,由于天然乳化剂无毒,故常用于人造食品乳状液和药物乳剂的制备。

4. 固体粉末

不同类型的乳状液,要以不同类的固体粉末作为乳化剂,用作 O/W 型乳化剂的固体粉末有粘土(主要是蒙脱土)、二氧化硅、金属的氢氧化物等。用作 W/O 型乳化剂的固体粉末主要有石墨、碳黑等。固体粉末乳化剂的特点是:能使较大液珠的乳状液相当稳定。

10.3.2 乳化剂的选择

对于指定的油一水系统,只有在合适的乳化剂存在下,才能形成稳定的乳状液。而如何从种类繁多的乳化剂中选择出最为理想的,的确是乳状液制备中的一个关键问题。在目前尚缺乏理论指导的情况下,原则上应该直接从试验中取得信息,很显然,这并非易事。然而,由 *HLB* 值的概念可以知道,乳化剂的 *HLB* 值愈低,其亲油性愈强,是愈容易形成 *W/O* 型乳状液的乳化剂;而 *HLB* 值愈高,亲水性愈强,是愈容易形成 O/W 型乳状液的乳化剂。表 10－2 是由实验测定的乳化一些体系所需乳化剂的 *HLB* 值,由表可以清楚地看出上述规律。因此,对于表面活性剂类的乳化剂,可以借助它们的 *HLB* 值进行选择,表 10－3 列出了一些乳化剂的 *HLB* 值。虽然确定 *HLB* 值的方法目前仍很粗糙,但它至少加强了对乳化剂选择的针对性。

表 10－2 乳化各种油所需乳化剂的 *HLB* 值

油相	*HLB* 值	
	O/W	W/O
石蜡	10	4
蜂蜡	9	5
石蜡油	7～8	4
芳烃矿物油	12	4
烷烃矿物油	10	4
煤油	14	—
棉籽油	7.5	—
蓖麻油	14	—
苯	15	—
甲苯	11～12	—
油酸	17	—
DDT	11～13	—
DDV	14～15	—
十二醇	14	—
硬脂酸	17	—
四氯化碳	16	—

为了选择性能优良的乳化剂，除了参考其 *HLB* 值外，还应该同时考虑以下几个因素：

(1) 乳化剂与分散相的亲合性　乳化剂的亲油基团和油的化学结构愈相似愈好。这是因为结构愈相近，二者的亲合力愈强，更易将油分散，并且乳化剂的用量亦少。

(2) 乳化剂的混合使用　在稳定的乳状液中，不仅要求乳化剂与作为分散相的物质亲合力强，而且要求与分散介质也有较强的亲合力。很显然，单靠一种乳化剂同时满足这两方面的要求是困难的。故在实际应用中，常将 *HLB* 值小的和 *HLB* 值大的乳化剂混合使用。

表 10—3　一些商品乳化剂的 *HLB* 值

商品名称	表面活性剂	类型	*HLB* 值
Span85	失水山梨醇三油酸酯	非[1]	1.8
Span65	失水山梨醇三硬脂酸酯	非	2.1
Span80	失水山梨醇单油酸酯	非	4.3
Span60	失水山梨醇单硬脂酸酯	非	4.7
Span40	失水山梨醇单棕榈酸酯	非	6.7
Span20	失水山梨醇单月桂酸酯	非	8.6
乳化剂 OP—4	聚氧乙烯烷基酚醚	非	～8.3
乳化剂 OP—7	聚氧乙烯烷基酚醚	非	～11
平平加 O(PEG　400)	聚氧乙烯单油酸酯	非	11.4
平平加 SA(PEG　400)	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非	11.6
ABS	十二烷基磺酸钠	阴[2]	11.7
	三乙醇胺油酸酯	非	12.0
乳化剂 OP—10	聚氧乙烯烷基酚醚	非	13.1
平平加 LA	聚氧乙烯单月桂酸	非	13.1
乳化剂 EL	聚氧乙烯蓖麻油	非	13.3
Tween60	聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	非	14.9
Tween80	聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	非	15.0
Tween40	聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯	非	15.6
Tween20	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	非	16.7
	油酸钠	阴	18
	油酸钾	阴	20
	十二烷基硫酸钠	阴	40

①"非"表示非离子型表面活性剂；

②"阴"表示阴离子型表面活性剂。

（3）对乳化剂的一些特殊要求　食品乳状液的乳化剂必须无毒、无特殊气味。在纺织工业中所用的乳化剂必须不影响织物的染

色和后处理。作为农药的乳化剂应对人畜无害。

乳化剂的选择所涉及的因素很多。以上介绍的仅是一些经验规则，最重要的还是要依靠试验进行筛选。

10.4 影响乳状液类型的因素及乳状液稳定的原因

10.4.1 影响乳状液类型的因素

油和水形成的乳状液究竟是O/W型，还是W/O型，似乎是取决于两种液体的量，量多的为外相，量少的为内相。如果按照这种看法，那就无法解释现在已经制备出的内相体积大于95%的乳状液这一事实。可见，这种看法是一种误解。实际上，影响乳状液类型的因素是多方面的，乳状液的类型应是各种影响因素共同作用的结果。下面将对一些影响因素进行分别的介绍。

1. 相体积

相体积理论是奥斯特瓦德(Ostwald)于1910年从纯几何概念提出的。在这里不妨先假设分散相的液珠都是大小均匀的圆球。根据几何知识，可以计算出最紧密堆积的圆球只占盛装它的那部分容器体积的74.02%，而其余的25.98%由分散介质所占据，见图10－2(a)。很显然，如果分散相的体积百分数大于74.02%，乳状液必然变型或破坏。如果在26%至74%之间，那么O/W和W/O型乳状液都有形成的可能性。设有一个油－水系统，若油的相体积百分数大于74%时能够形成W/O型乳状液，那么当小于26%时，则只能形成O/W型乳状液。

如上的相体积规律是基于图10－2(a)理想的相体积模型。橄榄油在浓度为0.001M KOH水溶液中的乳状液就服从这个规律。然而，有很多乳状液系统与此规律并不相符。这是因为，在一般情况下，液珠的大小不但不均匀，甚至会呈多面体形状，见图10－2(b)和(c)，此时内相体积百分数会超过74%很多。这些情况都说明，相体积因素对乳状液类型有一定影响，但不是绝对的。除了几

何因素外，尚有其它更为重要的影响因素。

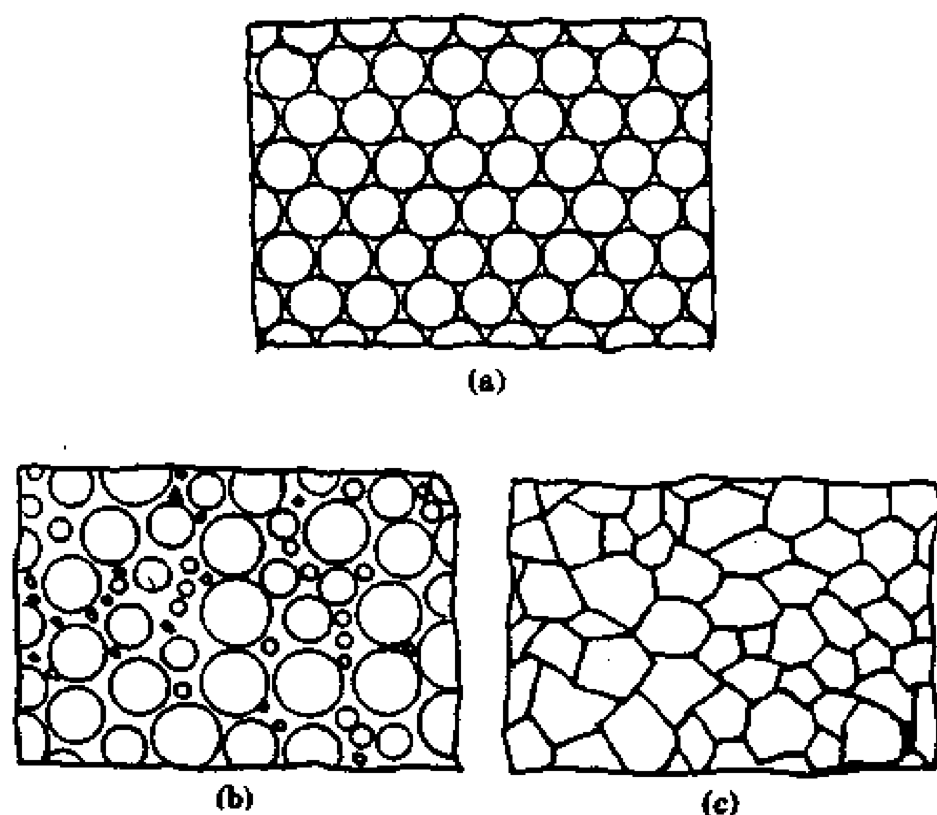


图 10－2 乳状液的几种形态
(a) 均匀液珠最紧密堆积时，其体积占总体积的 74.02％
(b) 不均匀液珠所形成的密堆积乳状液
(c) 非球形液珠所形成的密堆积乳状液

2. 定向楔膜

乳化剂在界面上吸附时，其极性基总是和水接触，非极性基总是和油接触。因此，乳化剂分子在界面上形成了定向排列的吸附层。当乳化剂足够多时，界面的乳化剂分子排列得非常紧密，形成的表面膜也最牢固。那么，当此表面膜将油和水隔开后，究竟是形成 W/O 还是形成 O/W 型乳状液？根据经验，一价金属皂的乳化剂，易使系统形成 O/W 型乳状液，而二价金属皂的乳化剂，则易使系统形成 W/O 型乳状液，见图 10－3 和图 10－4。这说明乳化剂分子的空间构型对乳状液的生成类型起着很重要的影响作用。

所谓空间构型是指乳化剂极性基团和非极性基团截面积的相对大小。一价皂极性基的截面积较非极性基大；而二价皂非极性基的两个碳氢链同在一侧，因相互排斥呈“V”形，故非极性基截面积

比极性基大。因此，若要乳化剂在界面紧密而且牢固地排列，只能是小的一头朝向内相，而大的一头留于分散介质，每个乳化剂分子就如同一个楔子。通过如上的分析也就不难知道图 10－3 和图 10－4 所示的两种类型乳状液的成因。其实，有关楔形结构的优点我们并不陌生，像我国古代以楔形砖砌成的拱桥，不但美观，而且结构非常牢固。

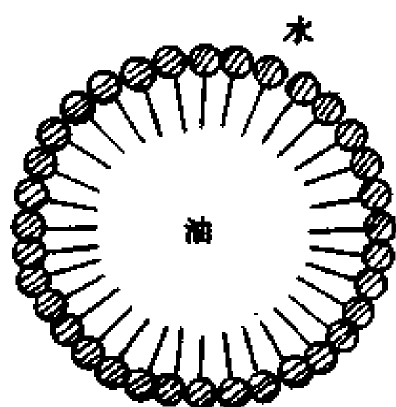


图 10－3 一价皂乳化剂

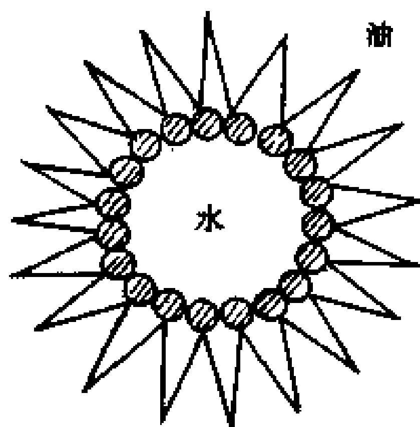


图 10－4 二价皂乳化剂

3. 乳化剂的溶解度

乳状液的类型也与乳化剂的水溶性和油溶性有关。实验表明，使用易溶于水的乳化剂，易形成 O/W 型乳状液；反之，使用易溶于油的乳化剂，易得到 W/O 型乳状液。这一溶解度规则比定向楔理论更具有普遍意义。例如，一价银皂作为乳化剂，按照定向楔理论会形成 O/W 型乳状液，而实际形成的是 W/O 型乳状液，但按溶解度规则，银皂作为 W/O 型乳化剂形成 W/O 型乳状液却是必然的。

4. 器壁的性质

戴维斯曾以实验证明，制备乳状液所用器壁的性质对形成乳状液的类型是有影响的。一般亲水性强的器壁，易得到 O/W 型乳状液；反之，易得到 W/O 型乳状液。这是因为润湿器壁的那种液体，在器壁上形成一薄层，因搅拌时不易将其分散，故可成为乳状

液的外相。但若有足够的乳化剂改变器壁的亲水性质，则乳状液的类型可以改变。了解和掌握这一现象和规律，对于生产实际有重要的应用价值。

10.4.2 乳状液稳定的原因

乳状液是分散度较高的多相分散系统，虽在热力学上是不稳定的，但在实际上又能稳定相当长的时间。于是，这便涉及到乳状液动力稳定性的原因是什么？显然，这个问题不仅对乳状液的稳定是重要的。而且对于乳状液的制备、应用和破坏都是有意义的。下面将简要地对一些稳定原因进行介绍。

1. 界面张力降低

乳化剂大多是表面活性剂，能够吸附在油一水界面上，从而显著降低了界面张力，亦相当于显著降低了界面吉氏函数，使油和水更易形成分散系统，大大减小了聚结倾向。但从本质上说，加入表面活性剂后界面张力的降低，只表明更易形成乳状液，尚不是衡量乳状液动力稳定性的指标。

2. 油一水界面形成具有一定结构及机械强度的定向楔薄膜

关于表面活性剂类的乳化剂分子可在乳状液相界面形成具有一定结构及机械强度的定向楔薄膜的问题，已在前节作了阐述，这里不再重复。由于定向楔薄膜具有一定的机械强度，对乳状液中的液滴起到保护作用，阻止了液滴因碰撞而聚结，使得乳状液稳定。

但是，定向楔薄膜的强度是与表面活性剂的种类及其浓度有关的。若油一水界面上吸附的表面活性剂分子间相互作用愈强，则定向楔膜的强度愈大。若表面活性剂溶液浓度由低变高，则膜的强度由小变大。由此可见，用表面活性剂作乳化剂时，要加入足够的量，方能有乳化效果，并且对于不同的乳化剂，其需要量是各不相同的。

实验表明，混合乳化剂形成的复合定向楔膜，具有更高的强度。这是因为此时界面粘度增大、界面张力降低都比单一的乳化剂显著。

3. 界面带有电荷

乳状液的液珠一般是带有电荷的。对于O/W型乳状液，若以皂类作乳化剂，它电离后产生$RCOO^-$，油一水界面吸附这些离子，并且非极性基在油中，极性基在水中，也就是说，油珠的表面被负电荷所包围。除了因吸附乳化剂离子带电外，界面电荷还有另一来源，即产生于液珠与介质间的摩擦。根据柯恩(Coehn)规则，当两物体接触时，介电常数高者带正电，因为水的介电常数一般较其它液体高，故在O/W型乳状液中，油珠带负电，在W/O型中，水珠带正电。

很明显，由于液珠带有同种电荷，故其间存在排斥位能，对于液珠的聚结起了阻止作用，亦即增强了乳状液的动力稳定性。

4. 固体粉末的稳定作用

很多固体粉末可以作为乳化剂，例如碳酸钙、粘土、碳黑、一些金属的碱式硫酸盐、金属硫化物等等。用它们乳化的乳状液之所以能够稳定存在，最主要的原因是它们在油一水界面上形成的保护膜具有较高的机械强度，起到了保护分散相液滴的作用，见图10—5。

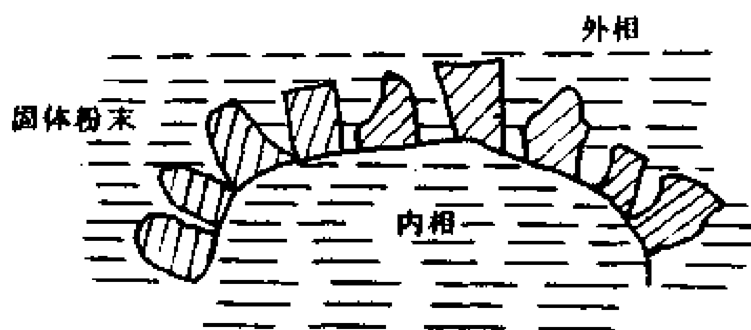


图10—5 固体粉末稳定的乳状液

以表面活性剂作乳化剂时，它们的分子必须处在油一水界面上才能起乳化作用。同样道理，固体粉末作为乳化剂，它们也必须处在油一水界面上，才能起乳化作用。但是，它们实际上是否处在油一水界面上，应取决于它们对油和水润湿性的相对大小。这就是说，若固体粉末完全被水润湿，则它们处于水相；而若被油完全润

湿，它们将处于油相；只有当它们能同时被油和水都润湿时，它们才能处在油－水界面上、如图 10—6 所示。

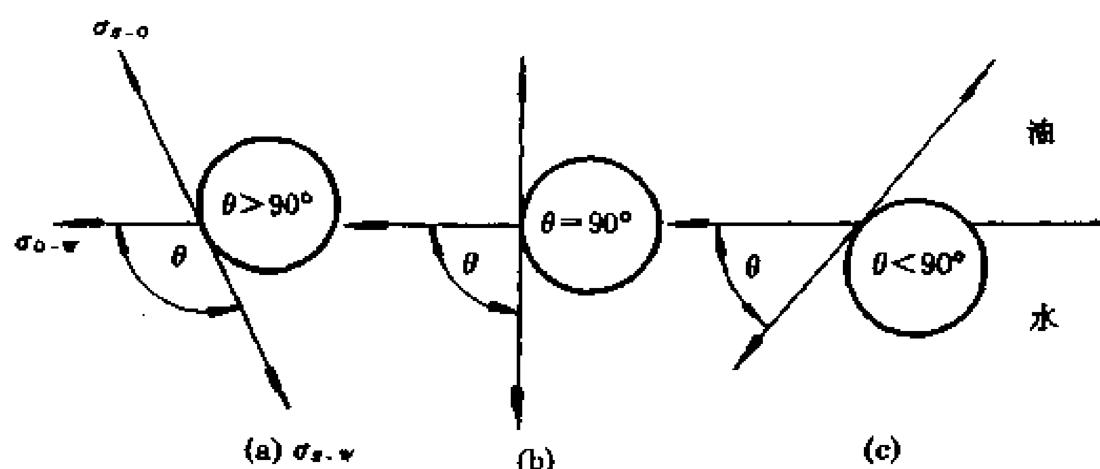


图 10－6　固体粉末的润湿性

(a)　形成 W/O 型乳状液；

(b)　形成 O/W 型或 W/O 型乳状液；

(c)　形成 O/W 型乳状液。

以 θ 表示固体粉末在水相方面的接触角，对于 A 点，由杨氏方程

$$\sigma_{S-O}-\sigma_{S-W}=\sigma_{O-W}\cos\theta \qquad (10-2)$$

因此，若 $\theta>90°$，则 $\cos\theta<0$、$\sigma_{S-W}>\sigma_{S-O}$，此表明固体粉末的大部分处于油相，其亲油性较强。以它为乳化剂，应该形成 W/O 型乳状液。

若 $\theta<90°$，则 $\cos\theta>0$、$\sigma_{S-W}<\sigma_{S-O}$，此时固体粉末的大部分处于水相，其亲水性较强。以它为乳化剂，应该形成 O/W 型乳状液。

若 $\theta=90°$，则 $\cos\theta=0$、$\sigma_{S-W}=\sigma_{S-O}$，此表明固体粉末的亲水、亲油性相当。以它为乳化剂 O/W 和 W/O 型乳状液均可形成，得不到稳定的乳状液。

由如上分析可知，在油－水系统中，若加入易被水润湿的固体粉末，容易形成 O/W 型乳状液。这样的固体粉末有铜、锌、铝等金属的碱式硫酸盐以及二氧化硅、氢氧化铁等。而若加入易被油润湿的固体粉末，则容易形成 W/O 型乳状液。这样的固体粉末有碳黑、松香等。

10.5 乳状液的类型转化和破坏

10.5.1 乳状液的类型转化

乳状液的类型转化是指 O/W 型和 W/O 型乳状液相互转化的现象，通常也称为反相。这种转化有的是由于外加物质使乳化剂的性质发生了改变而引起的，有的是由于继续加入内相物质，使其相体积百分数超过 74%所致，还有的是由于环境条件(例如温度)的变化等使乳状液变型。所谓外加物质，可以是另外一种乳化剂，也可以是电解质。例如，以一价钠皂作为乳化剂可以形成 O/W 型乳状液。但若外加足够的二价正离子，例如氯化钙，因为此时一价皂和钙离子反应生成二价皂，而二价皂和一价皂的分子构型是不同的。显然，这相当于改变了原来的乳化剂。于是，原来的 O/W 型乳状液也就随之变为 W/O 型。又如，以氧化硅粉末作为乳化剂，可形成 O/W 型乳状液，若外加足够量的相反类型的乳化剂(如碳黑及钙皂等)，可使原来的乳状液转化为 W/O 型。至于外加物质是电解质时，则引起类型转化的原因在于，外加电解质改变了表面活性剂离子和反离子间的相互作用。例如，以油酸钠为乳化剂，可以使苯和水形成 O/W 型乳状液，但再加适量的氯化钠后，乳状液会转化为 W/O 型。其原因在于，加入氯化钠后降低了分散相液珠表面上的电位，使油酸钠表面活性剂的离子和反离子间的相互作用增强，降低了它的亲水性，从而有利于乳状液变为 W/O 型。

需要注意的是，当外加物质是相反类型的乳化剂时，若加入量很少，将起不到转化作用；若加入量适中，乳状液将被破坏。因此，控制外加乳化剂的量是相当重要的。如果通过调节相体积改变乳状液的类型，此时也必须注意，当油相体积百分数大于 74%时，也会导致乳状液的破坏。

10.5.2 乳状液的破坏

乳状液的存在对一些工业过程是必要的，但对另一些工业过程往往是有害的，甚至会影响正常的生产，在这种情况下，破坏乳状液即破乳是非常必要的。例如，原油是 W/O 型的乳状液，如果直接进行炼制，会严重腐蚀设备。故在炼制之前，首先要通过破乳去除其中的水份。又如，有些工业生产废液是乳状液，若不首先破乳，就不能达到处理废液及回收有用组分的目的。诚然，乳状液是一种热力学不稳定系统，但是，它却具有一定的动力稳定性，不能迅速地破坏，因此，这将不能满足实际生产速度的要求。

乳状液的破坏，关键在于消除使乳状液稳定的因素。因为使乳状液稳定的因素很多，故破乳的方法也各不相同，大致可将它们归纳为以下的三大类：

1. 机械法

机械法破乳主要包括过滤、高速离心分离、泡沫分离及蒸馏等方法。由于提高温度一般有利于乳状液的破坏，因此，常先将乳状液加热后再采用上述机械破乳法。过滤法就是在加压的条件下使乳状液通过由吸附剂(如活性碳、硅胶以及白土等)构成的吸附层。此时，吸附剂吸附了乳状液的乳化剂，使分散相的保护膜破坏，从而油和水分离开来。高速离心分离，是利用分散相和分散介质的密度不同，在高速离心机作用下，产生显著的离心力差异，将油和水分离。而泡沫分离，则是利用起泡的方法，使分散相的油珠吸附于泡沫之上，然后再随气泡浮至液面，实现油－水分离的目的。

2. 高电压法

由于油的电阻率很大，对于 W/O 型乳状液可采用高压电法使其破坏。例如，原油的破乳脱水是在几万伏的高压静电场作用下，使原油中的水珠发生极化，并且彼此串联起来形成水滴，最后在重力作用下油和水分为两层。对 W/O 型乳状液除了可用高压静电破乳外，还可用高压交流电破乳。此时，由于极性的乳化剂分子倾向于随高压交变电场而改变取向，从而起到减弱保护膜强度

的作用，有利于乳状液的破坏。

3. 化学法

化学方法破乳可用于稳定原因各不相同的乳状液，应用非常广泛。

对于以界面双电层稳定的乳状液，由于加入电解质后能够降低 ξ 电位，故加电解质对这样的乳状液的破乳十分有效。

若乳状液是由于乳化剂形成表面膜而稳定的，则可以向乳状液中加入表面活性更强，但不易形成坚固保护膜的物质，将原来的乳化剂顶替出来。由于保护膜的强度降低，故乳状液的稳定性下降，使得液滴易在碰撞时发生聚结。常用来作为顶替的物质有戊醇、辛醇、乙醚、十二烷基磺酸钠等。

对于以金属皂类为乳化剂的乳状液，可采取酸性破乳法，即向乳状液中加入酸，使脂肪酸析出，从而消弱和破坏了乳化剂的乳化能力，使乳状液发生破坏。

当向乳状液中加入反型乳化剂时，也可以使乳状液破坏。正如在前面已经提及的，若在以钠皂为乳化剂的 O/W 型乳状液中加入少量的氯化钙，就会使乳状液破坏。不过，此时特别要注意控制氯化钙的加入量。

4. 升温法

升温破乳是一种最方便、最常用的方法，它对破乳有两个方面的作用。一方面，随着温度的升高，乳化剂的溶解度增大。这便降低了它在界面上的吸附量，减弱了界面膜的强度。另一方面，随着温度的升高，内相及外相的粘度均降低，并且液珠的热运动加剧，有利于液珠因碰撞而发生聚结。

以上介绍了几种破乳的方法，在实际应用中，应该根据乳状液的类型、特点加以选用。对于一种乳状液的破坏，往往不能采用单一的方法，而要几种方法联用，才能有满意的效果。

10.6 微乳状液

微乳状液的分散相液珠很小，其直径小于 0.1μm，它最早是由舒尔曼(Schulman)等人制得。舒尔曼等人最初发现，当有大量的表面活性剂存在时，向乳状液中加入醇类等极性有机物质，可以得到均匀透明状或半透明状并且能够长时间稳定存在的系统。为将它与一般的乳状液加以区别，舒尔曼提出了“微乳状液”一词。

微乳状液是由油、水、表面活性剂及助剂所构成。其中表面活性剂作为乳化剂，而助剂多为醇类极性有机物质，二者在微乳状液中的用量较大，一般高达 15%～25%。这也就是形成或制备微乳状液的基本条件和前提。例如，在苯中加入 10%的油酸。而后在搅拌下再加入 KOH 溶液进行中和，便得到了通常的乳状液。若再继续加入一定量的正己醇，则浑浊的乳状液就变为透明的微乳状液。

微乳状液和普通的乳状液虽同属多相分散系统，但二者的一些性质却有明显的不同。微乳状液呈透明或半透明状，多数有乳光。由于显微镜亦不能发现它的液珠，故其液珠大小在 0.2μm 以下。又据光散射、超离心沉降及电子显微镜等方法的研究，确认微乳状液液珠直径均小于 0.1μm，而且液珠的大小是均匀的，这一点与乳状液有着显著不同。

微乳状液的导电特点与一般乳状液相似，即如果外相为水，则电导就大；若外相为油，电导就很小。

前已述及，微乳状液非常稳定，经很长时间的放置也不会破坏，用一般的离心机也不能使其分层。因此，一般用普通的离心机就能将一般乳状液和微乳状液区分开来。

微乳状液除了具有如上的一些性质外，还有一个十分显著的特性，即由实验证实，它的界面张力可以降至 10^{-2}～10^{-4}mN・m^{-1}。

上面也已谈到，向乳状液中加入一定量的表面活性剂和极性有机物助剂，可把乳状液转化为微乳状液。而在浓胶束溶液中，也

可溶解一定量的油或水形成微乳状液。于是，此时又可以认为微乳状液是胶束增溶以后的胶束溶液。从这两个角度看来，微乳状液应该是一种介于乳状液和胶束溶液之间的一种多相分散系统。为了便于了解微乳状液的特性，表 10－4 列出了乳状液、微乳状液以及胶束溶液的性能比较。

表 10－4 乳状液、微乳状液和胶束溶液的性能比较

性能 \ 体系	乳状液	微乳状液	胶束溶液
颗粒大小	＞0.1μm	10～几百 nm	1～几十nm
类型	O/W 型，W/O 型，	O/W 型、W/O 型	O/W 型，W/O 型
界(表)面张力	M 几十 $mN \cdot m^{-1}$	10^{-2}～$10^{-6}mN \cdot m^{-1}$	1～40$mN \cdot m^{-1}$
颗粒形状	通常为球形	球形	各种形状
透光性	不透明	透明	透明
稳定性(用 100 个重力加速度超离心机)	分层	不分层	不分层
表面活性剂用量	少，不必加辅助剂	多，需加辅助剂	可多可少，超过 CMC 所需的量即可
组成	三组分：表面活性剂、水、油	三组分：非离子型表面活性剂、油、水(或盐水)	二组分：表面活性剂、水(或油)
		四组分：离子型表面活性剂、油、辅助剂、水(或盐水)	三组分：表面活性剂、水、油
O/W 型的增溶量	与油不混溶	10～25 个油分子/1 个表面活性剂分子	2 个油分子/1 个表面活性剂分子
W/O 型的增溶量	与水不混溶	75～150 个水分子/1 个表面活性剂分子	10～30 个水分子/1 个表面活性剂分子

微乳状液很早就有了实际应用,像早期的机械切削油和地板抛光蜡液都是微乳状液。近年来,尤其在石油开采中,将其用于三次采油取得了良好的效果。有关微乳状液更深入的研究和应用目前仍在进行中。

10.7 泡沫的生成

泡沫是气体分散在液体中所形成的多相分散系统,并且无论分散相与分散介质的体积比如何,泡沫的介质总是液体。泡沫的分散度很低,一般用肉眼即可分辨。由于它具有不均匀态与聚结不稳定性;因此常将它列入胶体系统研究。

当向水中通入气体或者搅动一杯水时,就有气泡形成,但其寿命很短。而当搅动肥皂水时,情况就不同了,所生成的泡沫能在较长时间内不发生破坏。由此可见,肥皂对气泡起了稳定作用。通常为了得到稳定的泡沫,要向系统中加入起泡性能好的物质,这样的物质称为起泡剂,起泡剂大多是一些表面活性剂,大致上可将它们分为以下的几种类型。

10.7.1 表面活性剂类

这是一类较为普遍使用的起泡剂,它们一般是皂类和合成洗涤剂,例如,普通的肥皂、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠等。它们的优点在于,能够非常显著地降低表面张力,这也正是它们具有良好起泡作用的原因所在。同时,由于这类表面活性剂分子在包围气体的液膜上形成双层吸附,其亲水基在液膜内形成水化层(见图 10—7),从而防止了液膜内流体的流失,而伸向气相的亲油基则由于相互吸引,使得液膜强度大大提高,对稳定气泡起了很好的作用。

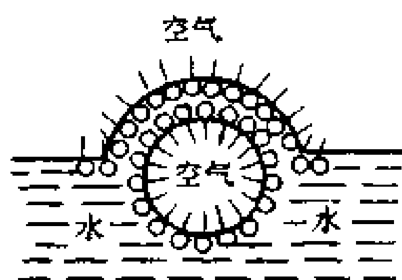


图 10—7　气泡液膜上的双层吸附

10.7.2　蛋白质类

这类起泡剂包括明胶、蛋白质等。因为它们的分子间不仅有范德华引力，而且在 $\rangle C{=}O$ 与 $\rangle N{-}H$ 基间有氢键力，所以由它们形成的保护膜十分牢固，对稳定泡沫起了良好作用。应该注意的是，泡沫系统的 pH 值对这类起泡剂的影响作用甚大。此外，此类起泡剂也易发生老化。

10.7.3　固体粉末

如石墨、矿粉等具有憎水性的粉末都属固体粉末起泡剂。它们的作用在于，附于气泡上的固体粉末一方面阻止了气泡的相互聚结。另一方面也增大了液膜中流体流动的阻力。

10.7.4　其它

如聚乙烯醇、甲基纤维素等也能在泡沫的气—液界面形成保护膜，从而对泡沫起到稳定作用。例如，甲基纤维素作为起泡剂，与蛋白质十分相似，但却不易老化，并且不受系统 pH 值的限制。

虽然形成泡沫必须要有起泡剂存在，但是往往也有这样的情况，即使加入了起泡剂，所形成的泡沫也不一定有持久性。故泡沫系统除了应该有起泡剂外，往往还要加入一些稳泡剂。它们的作用在于，提高液体的粘度、增加液膜厚度及增强液膜强度。稳泡剂不

一定是表面活性剂。例如，在起泡剂十二烷基苯磺酸钠中加入少量稳泡剂月桂酰二乙醇胺，就可起到很好的稳泡作用。

10.8 泡沫的稳定原因和消泡

10.8.1 泡沫的稳定因素

为了便于对泡沫稳定因素的讨论，可以先看一看如图 10－8 所示的泡沫的局部结构。泡沫的气泡由液膜隔开，液膜内的液体在表面张力的作用下将向 *a* 处流动。于是，液膜渐渐变薄，最终导致破裂，发生气泡的合并。由此看来，使泡沫稳定的因素应包括以下几个方面。

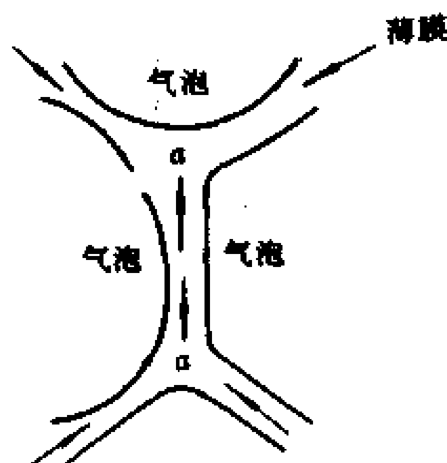


图 10－8 泡沫的结构

(1) 降低界面张力 泡沫系统是一个热力学不稳定的系统。为了提高它的稳定性，唯一的就是在保持巨大相界面的前提下，设法降低界面张力。而常于系统中加入某些起泡剂正是为了达到这样的目的。

(2) 形成气泡的保护膜 起泡剂的分子能够在气泡周围构成具有一定机械强度的保护膜，这是泡沫稳定的最重要因素。因此，起泡剂的链愈长，其分子间引力愈大，由它们形成的膜愈加牢固，像前面提到的蛋白质就是符合这个条件的起泡剂。

(3) 表面粘度 这里所说的表面粘度是指液膜的粘度，而非膜间液体的粘度。若表面粘度增大，一方面使液膜的表面强度增

加，另一方面也增大了临近表面的液体流动的阻力。虽然增大液体粘度同样可使液膜中的液体不易排出，从而延长了液膜到达破裂的时间，使泡沫稳定，但这远远不如增加表面粘度所产生的效果。

单一的表面活性剂溶液产生的泡沫，其稳定性不高。当加入作为稳定剂的第三组分后，能够显著提高泡沫的稳定性。其原因在于，前者的存在不能使表面粘度有明显增加，而后者使表面粘度增加显著。从另一个角度来看，增加表面粘度的作用相当于表面层更加紧密，从而减小了气体的渗透，使泡沫更加稳定。

(4) 液膜表面电荷　若液膜的两个表面带有相同的电荷，在液膜较薄时，因相同电荷间的排斥作用，阻止了液膜继续变薄，故也减弱了膜间液体的排出，这个结果相当于对液膜的保护作用。用离子型表面活性剂作为起泡剂时，就会使两层液膜带上相同电荷。例如，用十二烷基硫酸钠作起泡剂，则 $C_{12}H_{25}SO_4^-$ 将排列于液膜的两个表面，而 Na^+ 分散于液膜中，并与 $C_{12}H_{25}SO_4^-$ 形成表面扩散双电层。当液膜变薄时，两表面间静电排斥作用愈来愈显著。因此，泡沫的稳定性可用动电位的值来衡量。

10.8.2 消泡

正像乳状液的破坏一样，泡沫的破坏即消泡也应该根据泡沫稳定的原因确定适当的方法。消泡的方法主要有如下两类：

1. 物理方法

物理消泡法主要是指以机械搅拌击破泡沫，利用温度及压力的改变使气泡破坏。此外，还有以离心、紫外、红外、X一射线照射的消泡方法，这些方法比较简单方便。

2. 化学方法

可向泡沫系统加入少量短碳链(如 $C_5 \sim C_8$)的醇或醚等类型的消泡剂。它们的作用有两个：由于表面活性大，故能顶替原来的起泡剂；由于碳链短，故不能在气泡外围形成牢固的保护膜。通常使用的消泡剂主要有以下几类：

(1) 天然油脂类　玉米油、豆油、米糠油、棉子油、菜子油等，

它们主要是由油酸、亚油酸和芥酸的甘油脂组成。这些天然油脂均可用作工业消泡剂。因为它们无毒性，故广泛地用于食品及发酵工业。

(2) 聚醚类　它们具有极强的消泡能力，约为植物油的 8～13 倍，用量为 0.03%～0.035%。例如，聚氧丙基甘油醚和聚氧乙烷丙烷甘油醚即为聚醚类的消泡剂。

(3) 磷酸酯类　磷酸三丁酯是最为常用的磷酸酯类消泡剂。通常将其配成 0.01%～0.1%的乙醇或丙酮溶液，应用时再加到水中。一些有机磷酸酯常用于控制石油中的泡沫。

(4) 醇类及硅树酯类　这类消泡剂具有显著的消泡作用。这可能是由于消泡剂的分子附着在气泡外围保护膜的某些局部，使局部的表面张力降低，保护膜因表面张力不均而发生破坏，从而起到消泡作用。

(5) 其他类

有些卤化有机物，如氯化烃、氟化烃、氟氯化烃以及四氯化碳等，也常常用作消泡剂。特别是高氟卤化物，因为它的表面张力比非水油类低，故常用于防止润滑油和机器油的起泡，并且具有良好的效果。

习　　题

10—1　试举例说明两种互不相溶的纯液体不能形成稳定乳状液的原因。

10—2　在 20℃下，用超音探测针将苯分散在水中。试估算将 1mol 苯分散成直径为 0.100μm 的液珠时，需要对系统做功多少？已知 20℃时苯的表面张力为 $28.9\times10^{-3}N\cdot m^{-1}$，密度为 $0.8788g\cdot cm^{-3}$。

10—3　以 K、Na 等碱金属皂类为乳化剂，乳化一个油—水系统，易形成 O/W 型乳状液；而若以 Zn、Mg 等金属皂类为乳化剂，易形成 W/O 型乳状液。试说明原因。

10—4　已知 70%Tween60 和 30%Span65 的混合物对某油—水系统有最好的乳化效果。若改用十二烷基硫酸钠和十六醇($HLB=1.3$)的混合物，对同一系统有相同的乳化效果，试求该混合物的百分组成（所需其它数据，可查阅书中有关数据表格）。

10—5　利用什么方法可以分离高度分散在石油中的水？

10—6　向纯水中和肥皂水中分别鼓入空气，肥皂水中很易起泡，为什么？

10—7　起泡剂有哪几种类型？试分别说明它们的作用。

10—8　泡沫稳定和破坏的原因是什么？

附　表

附表 1　SI 基本单位以及它们和 CGS 单位或其他常用单位的关系*

物理量	SI 单位	×换算因子 →	CGS 或常用单位
长度	m 米	10^2	cm 厘米
质量	kg 千克	10^3	g 克
时间	s 秒	1	s 秒
电流	A 安培	2.998×10^9	statamp 静电安培
热力学温度	K 开尔文	1	K 开尔文
光强度	cd 坎德拉	π	(cm^2) 朗伯
物质的量	mole 摩尔	1	mole 摩尔
平面角	rad 弧度	$180/\pi$	° 度(角)
立体角	sr 球面度	1	sr 球面度
	SI 单位 ←	换算因子 ÷	CGS 或常用单位

* 表的上端和下端给出换算因子，以便于在 SI 单位和 CGS 或常用单位之间换算。

附表 2　SI 导出单位以及它们和 CGS 单位或其他常用单位的关系*

物理量	SI 单位	×换算因子→	CGS 或常用单位
加速度	ms^{-2} 米/秒^2	10^2	cm s^{-2} 厘米/秒^2
角加速度	rad s^{-2} 弧度/秒^2	1	rad s^{-2} 弧度/秒^2
面积	m^2 米^2	10^4	cm^2 厘米^2
		10^{20}	Å^2 埃^2
电容	$F=m^{-2}kg^{-1}s^4A^2=CV^{-1}$ 法拉=安^2 秒^4/米^2 千克=库仑/伏	8.99×10^{11}	statfarad 静电法拉
电量	$C=As=JV^{-1}$ 库仑=安·秒=焦耳/伏	3.00×10^9	statcoulomb (esu) 静电库仑(静电单位)

物理量	SI 单位	×换算因子→	CGS 或常用单位
表面电荷密度	$C \cdot m^{-2}$ 库仑/米^2	3.00×10^5	statcoul cm^{-2} 静电库仑/厘米^2
体积电荷密度	$C \cdot m^{-3}$ 库仑/米^3	3.00×10^3	statcoul cm^{-3} 静电库仑/厘米^3
电导	$S=m^{-2}kg^{-1}s^3A^2=ohm^{-1}$ 西门子=安^2 秒^3/米^2 千克=欧姆$^{-1}$	8.99×10^{11}	statmho ($statohm^{-1}$) 静电姆欧(静电欧姆$^{-1}$)
电导率	$ohm^{-1}m^{-1}$ 欧姆$^{-1}$米$^{-1}$	8.99×10^9	statmho cm^{-1} 静电姆欧·厘米$^{-1}$
		10^{-2}	mho cm^{-1}($ohm^{-1}cm^{-1}$) 姆欧·厘米$^{-1}$(欧姆$^{-1}$厘米$^{-1}$)
密度	$kg\ m^{-3}$ 千克/米^3	10^{-3}	$g\ cm^{-3}$ 克/厘米^3
扩散系数	$m^2\ s^{-1}$ 米^2/秒	10^4	$cm^2\ s^{-1}$ 厘米^2/秒
偶极矩	C m 库仑·米	3.00×10^{11}	statcoul cm 静电库仑·厘米
电场强度	$V\ m^{-1}$ 伏/米	3.34×10^{-5}	statvolt cm^{-1} 静电伏特/厘米
		10^{-2}	$V\ cm^{-1}$ 伏/厘米
电势(电位)	$V=m^2kg\ s^{-3}A^{-1}=J\ C^{-1}$ 伏=米^2 千克/安·秒^3=焦耳/库仑	3.34×10^{-3}	statvolt 静电伏特
能量	$J=m^2kg\ s^{-2}=N\ m$ 焦耳=米^2 千克/秒^2=牛顿·米	10^7	erg 尔格
		0.2390	calorie 卡
熵	$J\ K^{-1}$ 焦耳/开尔文	0.2390	cal K^{-1} 卡/开尔文
力	$N=m\ kg\ s^{-2}$ 牛顿=米·千克/秒^2	10^5	dyne 达因
频率	$Hz=s^{-1}$ 赫兹=秒$^{-1}$	1	s^{-1} 秒$^{-1}$
阻力因子	$kg\ s^{-1}$ 千克/秒	10^3	$g\ s^{-1}$ 克/秒
热容	$J\ K^{-1}$ 焦耳/开尔文	0.2390	cal K^{-1} 卡/开尔文
体积摩尔浓度	mole dm^{-3} 摩尔/分米^3	1	mole $liter^{-1}$ 摩尔/升
力矩	N m 牛顿·米	10^7	dyne cm 达因·厘米
转动惯量	$kg\ m^2$ 千克·米^2	10^7	$g\ cm^2$ 克·厘米^2
动量	N s 牛顿·秒	10^5	dyne s 达因·秒

续表

物理量	SI 单位	×换算因子→	CGS 或常用单位
角动量	J s 焦耳·秒	10^7	erg s 尔格·秒
周期	s 秒	1	s 秒
介电常数	F m^{-1} 法拉/米	8.99×10^9	statfarad cm^{-1} 静电法拉/厘米
电极化率	C m^{-2} 库仑/米²	3.00×10^5	statcoul cm^{-2} 静电库仑/厘米²
功率	W=m^2kg s^{-3}=J s^{-1} 瓦特=米²·千克/秒³=焦耳/秒	10^7	erg s^{-1} 尔格/秒
压强	Pa=m^{-1}kgs^{-2}=Nm^{-2} 帕斯卡=千克/米·秒²=牛顿/米²	10	dyne cm^{-2} 达因/厘米²
		9.87×10^{-6}	atm 大气压
电阻	ohm=m^2kg $s^{-3}A^{-2}$=VA^{-1} 欧姆=米²·千克/安²·秒³=伏/安	1.11×10^{-12}	statohm 静电欧姆
比热容	J $kg^{-1}K^{-1}$ 焦耳/千克·开尔文	2.39×10^{-4}	cal g^{-1} K^{-1} 卡/克·开尔文
表面能	J m^{-2} 焦耳/米²	10^3	erg cm^{-2} 尔格/厘米$^{-2}$
表面张力	N m^{-1} 牛顿/米	10^3	dyne cm^{-1} 达因/厘米
转矩	N m 牛顿·米	10^7	dyne cm 达因·厘米
速度	m s^{-1} 米/秒	10^2	cm s^{-1} 厘米/秒
角速度	rad s^{-1} 弧度/秒	1	rad s^{-1} 弧度/秒
粘度	N s m^{-2} 牛顿·秒/米²	10	dyne s cm^{-2}(P) 达因·秒/厘米²(泊)
体积	m^3 米³	10^6	cm^3 厘米³
		10^3	dm^3(liter) 分米³(升)
波数	m^{-1} 米$^{-1}$	10^{-2}	cm^{-1} 厘米$^{-1}$
重量	N 牛顿	10^5	dyne 达因
	SI 单位 ←	换算因子 ÷	CGS 或常用单位

* 表的上端和下端给出换算因子,以便于在 SI 单位和 CGS 单位或常用单位之间换算。

附表 3　单位的倍数及其名称与符号

倍数	词	冠	符号
10^{12}	兆兆	(tera)	T
10^{9}	千兆	(giga)	G
10^{6}	兆	(mega)	M
10^{3}	千	(kilo)	k
10^{2}	百	(hecto)	h
10	十	(deca)	da
10^{-1}	分	(deci)	d
10^{-2}	厘	(centi)	c
10^{-3}	毫	(milli)	m
10^{-6}	微	(micro)	μ
10^{-9}	毫微	(nano)	n
10^{-12}	微微	(pico)	p
10^{-15}	毫微微	(femto)	f
10^{-18}	微微微	(atto)	a

附表 4　润湿、渗透剂

品　　名	结　　构　　式	适用范围及特点
阴离子渗透剂 OT	$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OOCCH_2$ $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OOCCH-SO_3Na$	适用于弱酸、弱碱，渗透力强起泡性大
十二烷基苯磺酸钠	$C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3Na$	
十二烷基硫酸钠	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	
Nekal BX	$(C_4H_9)_2C_{10}H_5-SO_3Na$	用于染色助剂
油酸丁酯硫酸钠	$CH_3(CH_2)_7CH_2-CH(OSO_3Na)(CH_2)_7COOC_4H_9$	染色助剂 无泡
非离子渗透剂壬烷基酚 EO 加成物	$C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_{7-10}H$	适用弱酸弱碱性溶液 渗透力强 乳化良好 应用广泛
中级～高级醇的环氧乙烷加成物	$RO(CH_2CH_2O)_nH$	
Triton (曲通 X-100)	$C_8H_{17}-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_9H$	
低烷基磺酸钠	$R(C_5\sim C_{10})-SO_3Na$	适用于强碱性溶液
低烷基硫酸酯钠	$R(C_5\sim C_{10})-OSO_3Na$	
乙基己烯磺酸钠	$CH_3-CH_2CH_2CH=C(C_2H_5)CH_2SO_3Na$	复配型阳离子渗透剂
乙二醇单丁醚	$C_4H_9OCH_2CH_2-OH$	
壬烷基酚 EO_{10}	$C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_{10}H$	适用强酸性溶液

附表 5　发泡与稳泡剂

常用发泡剂	常用稳泡剂
(1) 肥皂	(1)月桂酰二乙醇胺
(2) 十二烷基苯磺酸钠	$C_{11}H_{23}CON(CH_2CH_2OH)_2 \cdot HN(CH_2CH_2OH)_2$
(3) 椰子油还原酸醇的硫酸酯钠盐	商品名:尼纳尔(Ninol)AA62 (2) 十二烷基二甲基胺的氧化物
(4) 十二烷基硫酸钠	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2 \rightarrow O$

附表 6　通常用于乳化试验的乳化剂

	HLB 值较低的乳化剂	*HLB* 值较高的乳化剂
阴离子	低度硫酸化油 十二烷基苯磺酸的非水溶性金属盐	肥皂(钠盐及有机胺盐) 高级醇、硫酸酯盐 十二烷基苯磺酸盐
非离子	脂肪酸单甘油酯 斯盘型非离子乳化剂 高级醇 $EO_{3\sim6}$ 烷基酚 $EO_{3\sim6}$ 低聚合度聚乙二醇的脂肪酸酯	吐温型非离子乳化剂 高级醇 $EO_{8\sim20}$ 烷基酚 $EO_{8\sim20}$ 高聚合度聚乙二醇的脂肪酸酯

附表 7　作为洗涤剂使用的主要表面活性剂

离子型	名称	组成
阴离子	肥皂	$RCOONa$
	高级醇硫酸酯盐	$ROSO_3Na$
	α-烯烃硫酸酯盐	$RCH_2CH(O{-}SO_3Na)CH_3$
	烷基芳基磺酸盐	$R{-}C_6H_4{-}SO_3Na$
	胰加漂 T 型洗涤剂	$RCO{-}N(CH_3){-}CH_2CH_2SO_3Na$

续表

离子型	名　　称	组　　　　成
非离子	高级醇环氧乙烷缩合物	$R-O-(CH_2CH_2O)_nH$
	烷基酚环氧乙烷缩合物	$R-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$
	脂肪酰二乙醇胺（1∶1型）	$R-CON(CH_2CH_2OH)_2$
	脂肪酰二乙醇胺（1∶2型）	$R-CON(CH_2CH_2OH)_2 \cdot HN(CH_2CH_2OH)_2$
	聚醚型非离子洗涤剂	$HO(CH_2CH_2O)_b-(CH_2CH(CH_3)O)_a-(CH_2CH_2O)_cH$
两性	氨基酸型两性洗涤剂	$RNHCH_2CH_2COONa$
	甜菜碱型两性洗涤剂	$R-N^{+}(CH_3)_2-CH_2COO^{-}$
	乌洛托品型两性洗涤剂	$R-C{<}^{N}_{NH}{>}C_6H_3-SO_3Na$

附表 8　轻垢型液体洗涤剂配方示例

配　方　成　分	含　量　%
壬烷基酚 10molEO	20
壬烷基酚 EOA 硫酸酯盐	16
月桂酰二乙醇胺	3
乙　醇	5
水、香料、着色剂	56

附表 9　重垢型颗粒状洗涤剂配方示例*

配　方　成　分	含　量　%
十二烷基苯磺酸钠	24
壬烷基酚 10molEO	2
对一甲苯磺酸钠	3
CMC	0.5
三聚磷酸钠	20
硅酸钠	5
碳酸钠	15
硫酸钠	30.2
荧光染料	0.1～0.3
香料、着色剂	适　量

* 混合物是浆状的，经喷雾干燥后得颗粒状的。

附表 10　非离子型抗静电剂

分　类	化　学　式	名　称
聚乙二醇型	$RO(CH_2CH_2)_nH$ $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$	高级醇环氧乙烷加成物聚 乙二醇脂肪酸酯
多元醇型	RCOO--[长方形，上连 OH、OH*，下连 OH]	多元醇脂肪酸酯

* 长方形框代表烷基链。

附表 11 离子型抗静电剂

分类	化学式	名称
阴离子型	RSO_3Na	脂肪族磺酸盐
	$ROSO_3Na$ $RO(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$	高级醇硫酸酯盐 高级醇环氧乙烷加成物硫酸酯盐
	$POPO_3Na_3$ RO ╲ PO_3Na RO ╱ $RO(CH_2CH_2O)_nPO_3Na_2$	高级醇磷酸酯盐
	$RO(CH_2CH_2O)_n$ ╲ PO_2Na $RO(CH_2CH_2O)_m$ ╱	高级醇环氧乙烷加成物磷酸酯盐
阳离子型	R' | $R—N^+—R'' \cdot X^-$ | R'''	季铵盐型阳离子活性剂
两性型	CH_3 | $R—N^+—CH_2COO^-$ | CH_3	甜菜碱型两性活性剂

附表 12　常用防水剂

品　名	主　要　成　分	用　途
泽蓝、AP 威蓝、PE	$C_{17}H_{35}CONHCH_2^+$ N—⟨苯环⟩—Cl^- 十八酰胺甲基氯化吡啶	用于尼龙、涤纶等合成纤维防水
羟甲基酰胺型	$2C_{17}H_{35}CONHCH_2OH \longrightarrow$ $(C_{17}H_{35}CONH)_2CH_2 + CH_2O + H_2O$	树脂整理用柔软防水
(Persistol)VS (Perment)VS	$C_{18}H_{37}NHCON<$ (CH_2—CH_2 环) $\longrightarrow$ $C_{18}H_{37}NHCONHCH_2CH_2O$—	加热后与纤维反应有耐洗柔软等特性
(Oetex)EM	$\left[-N(C_{18}H_{37}NHC{=}O)\ CH_2-CH_2- \right]_n$ 十八烷基乙烯脲	

附表 13　不同色光的波长及其光子的能量

光的颜色	$\frac{\lambda}{nm}$	$\frac{h\nu}{J}$
红外	1000	1.99×10^{-9}
红	700	2.84×10^{-19}
橙	620	3.20×10^{-19}
黄	580	3.42×10^{-19}
青	530	3.75×10^{-19}
蓝	470	4.23×10^{-19}
紫	420	4.73×10^{-19}
紫外	300	6.63×10^{-19}
紫外	200	9.93×10^{-19}
X光	0.1	1.99×10^{-15}

参 考 书 目

[1] 赵国玺.《表面活性剂物理化学》.(第二版).北京大学出版社,1991

[2] 沈钟等.《胶体与表面化学》.化学工业出版社,1991

[3] 周祖康等.《胶体化学基础》.北京大学出版社,1987

[4] D.J.肖著.张中路等译.《胶体与表面化学导论》.(第三版).化学工业出版社,1989

[5] Paul C.Hiemenz 著,周祖康等译.《胶体与表面化学原理》.北京大学出版社,1986

[6] 陈宗淇等.《胶体化学》.高等教育出版社,1984

[7] A.W.亚当森著.《表面的物理化学》.科学出版社,1985

[8] 郑忠编.《胶体科学导论》.高等教育出版社,1989

[9] RoSen,M.J."Surfactants and Interfacial phenomena",1978

[10] Shinoda,K.,etal."Colloid Surfactants",1963

[11] L.I.Osipow."Surface Chemistry:Theory and Industrial Application",New York,1972